



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ
ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΥΡΟΥ Χ. ΑΝΑΓΝΟΥ

Διπλωματούχου Εφαρμοσμένου Φυσικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΨΗΦΙΩΝ
ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΥΡΟΥ Χ. ΑΝΑΓΝΟΥ

Διπλωματούχου Εφαρμοσμένου Φυσικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

Περιεχόμενα

Πρόλογος	- 6 -
Περίληψη	- 7 -
1 Ίνες άνθρακα	- 9 -
1.1 Γενικά στοιχεία ινών άνθρακα	- 9 -
1.2 Πρόδρομες πρώτες ύλες	- 11 -
1.2.1 Πολυακρυλονιτρίλιο	- 11 -
1.2.2 Κυτταρίνη.....	- 12 -
1.2.3 Πίσσα.....	- 13 -
1.3 Θερμική επεξεργασία ινών άνθρακα.....	- 13 -
1.3.1. Σταθεροποίηση	- 13 -
1.3.2. Παράμετροι σταθεροποίησης	- 15 -
1.3.3 Ανθρακοποίηση.....	- 17 -
2 Μέθοδοι παραγωγής ινών	- 20 -
2.1 Ινοποίηση από τήγμα	- 21 -
2.2 Παράμετροι της διεργασίας.....	- 22 -
2.2.1 Λόγος ταχύτητας συλλογής-εκβολής, (DDR)	- 22 -
2.2.2 Ισοζύγιο μάζας στην έξοδο.....	- 23 -
2.2.3 Λεπτότητα ίνας	- 23 -
2.2.4 Ισοζύγιο ενέργειας.....	- 24 -
2.2.5 Ισοζύγιο ορμής	- 24 -
2.2.6 Μοντελοποίηση της φιλέρας.....	- 24 -
2.2.7 Φαινόμενο Διόγκωσης (Die Swell)	- 25 -
2.3 Υγρή ινοποίηση.....	- 26 -
2.4 Ξηρή ινοποίηση.....	- 28 -
3 Λιγνίνη	- 29 -
3.1 Γενικά στοιχεία	- 29 -
3.2 Απομόνωση Λιγνίνης- Χημική Πολτοποίηση.....	- 31 -
3.2.1 Αλκαλική μέθοδος.....	- 32 -
3.2.2 Μέθοδος σόδας & σόδας - οξυγόνου	- 32 -
3.2.3 Θεική μέθοδος ή μέθοδος kraft (KRAFT PROCESS).....	- 33 -
3.2.4 Θειώδης μέθοδος (SULFITE PROCESS).....	- 33 -
3.2.5 Μέθοδος οργανικού διαλύτη (ORGANOSOLV PROCESS).....	- 33 -
3.3 Κατηγοριοποίηση λιγνίνης.....	- 34 -
3.4 Δομή λιγνίνης.....	- 35 -
3.5 Ιδιότητες λιγνίνης.....	- 37 -
3.5.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	- 38 -
3.5.2 Μοριακό Βάρος	- 39 -
3.6 Σύγχρονη παραγωγή.....	- 42 -
3.7 Διεθνής αγορά λιγνίνης.....	- 42 -
4 Οικονομοτεχνική μελέτη πρώτων υλών ινών άνθρακα	- 45 -
5 Ανακύκλωση ινών άνθρακα	- 53 -
6 Πειραματικό μέρος – Παραγωγή ινών (AN/IA/AC)	- 54 -
6.1 Συμπολυμερισμός ακρυλονιτρίλιου – ιτακονικού οξέος – ακρυλικού οξέος, P(AN-AC-IA)	- 54 -
6.1.1 Αντιδραστήρια.....	- 54 -
6.1.2 Πειραματική διαδικασία	- 55 -
6.2 Ινοποίηση συμπολυμερούς P(AN-AC-IA).....	- 58 -
6.2.1 Διάταξη ινοποίησης.....	- 58 -
6.2.2 Παρασκευή διαλυμάτων.....	- 64 -

6.2.3 Διαδικασία ινοποίησης.....	- 65 -
6.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό (FTIR)	- 67 -
6.4 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	- 68 -
6.5 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC)	- 70 -
6.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM)	- 72 -
6.7 Θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA)	- 73 -
6.8 Δοκιμές εφελκυσμού ινών P(AN-IA-AC)	- 76 -
6.9 Αποτελέσματα-μελλοντικές προτάσεις.....	- 80 -
7 Πειραματικό μέρος – Παραγωγή ινών λιγνίνης.....	- 82 -
7.1 Τροποποίηση της λιγνίνης μέσω όξινης κατεργασίας	- 82 -
7.1.1 Αντιδραστήρια.....	- 82 -
7.1.2 Πειραματική διαδικασία	- 82 -
7.2 Ινοποίηση λιγνίνης	- 84 -
7.2.1 Εξοπλισμός	- 84 -
7.2.2 Αντιδραστήρια.....	- 89 -
7.2.3 Διαδικασία ινοποίησης.....	- 89 -
7.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM)	- 98 -
7.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό (FTIR)	- 101 -
7.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	- 103 -
7.6 Δοκιμές εφελκυσμού ινών λιγνίνης	- 105 -
7.7 Αποτελέσματα-μελλοντικές προτάσεις.....	- 108 -
Βιβλιογραφία	- 112 -
Βιογραφικό σημείωμα.....	- 116 -

Πρόλογος

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «*Σύνθεση, τροποποίηση και χαρακτηρισμός υποψήφιων καινοτόμων πρώτων υλών και βελτιστοποίηση διεργασιών για παραγωγή ινών άνθρακα*» εκπονήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

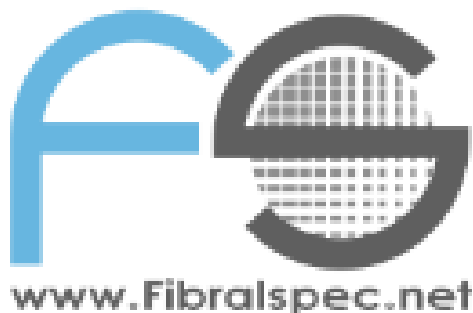
Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας, ξεκινώντας από τον επιβλέπον της εργασίας και διευθυντή του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της σχολής Χημικών Μηχανικών, Καθηγητή Κωνσταντίνο Α. Χαριτίδη, καθώς και τους συνεπιβλέποντες, τον Καθηγητή Δημήτρη Μανωλάκο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Λουκά Ζουμπουλάκη για την καθοδήγηση και στήριξή τους.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για την άψογη συνεργασία και βοήθεια στους ανθρώπους της Ερευνητικής Μονάδας Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας", R-NanoLab που βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Ειδικότερα στο φίλο και συμφοιτητή μου, Κωνσταντίνο Μπάλια καθώς και στους υποψήφιους διδάκτορες Ελένη Μηλιώνη και Ευαγγελία Καραζή για τον πολύτιμο χρόνο και βοήθεια που διέθεσαν στη διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφεραν. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Ιωάννη Καρτσωνάκη, Ηλία Κούμουλο και Σπυρίδων Σούλη, καθώς και την Ειρήνη Κανελλοπούλου Ε.Τ.Ε.Π. συνεργάτη του R-NanoLab, για την συμβολή τους στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, οι οποίοι είναι στο πλάι μου από τα πρώτα βήματα της ζωής μου και με στηρίζουν σε κάθε μου προσπάθεια.

Η έρευνα της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος Functionalized Innovative Carbon Fibers Developed from Novel Precursors with Cost Efficiency and Tailored Properties «FIBRASPEC» με α.σ. (604248).



Research Unit of
Advanced, Composite,
Nano-Materials &
Nanotechnology

Περίληψη

Χαρακτηριστικό της εποχής μας είναι η ραγδαία ταχύτητα ανάπτυξης των τεχνολογικών εφαρμογών. Η ανάπτυξη αυτή δημιουργεί ανάγκες για νέα καινοτόμα υλικά, που να πληρούν τις σύγχρονες προϋποθέσεις για την χρήση τους.

Οι ίνες άνθρακα (CFs) είναι ένα ελαφρύ, υψηλής απόδοσης υλικό με υψηλή μηχανική αντοχή. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τους, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπως στον τομέα της αεροναυπηγικής, της αεροδιαστημικής, του αθλητισμού, και τις βιομηχανίες αναψυχής. Τα πολυμερή σύνθετα προϊόντα που σχεδιάζονται για εφαρμογές υψηλής απόδοσης βασίζονται κυρίως στην ενίσχυση με ίνες άνθρακα. Τα δύο πιο κοινά πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι το πολυακρυλονιτρίλιο και η πίσσα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των πρόδρομων υλικών, το οποίο αποτελεί το 43% του κόστους κατασκευής των ινών άνθρακα, περιορίζει τη είσοδο τους στην ευρεία αγορά. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαίο να αναπτυχθούν εναλλακτικές πρόδρομες ουσίες και βελτιστοποίηση των διεργασιών για τη μείωση του κόστους παραγωγής και την επέκταση της χρήσης τους.

Στην παρούσα εργασία, μελετάται αρχικά η πρόδρομη ένωση πολυακρυλονιτρίλιου (PAN) από το στάδιο του πολυμερισμού της έως την μορφοποίηση της σε ίνα σε πιλοτική γραμμή υγρής ινοποίησης. Αρχικά πραγματοποιείται ριζικός συμπολυμερισμός ακριλονιτρίλιου, ιτακονικού οξέος και ακρυλικού οξέος, καθώς και χαρακτηρισμός του παραγόμενου υλικού. Στη συνέχεια παρασκευάζεται διάλυμα του παραγόμενου προϊόντος σε διμεθυλοφορμαμίδη (dimethylformamide, DMF) και ινοποιείται με τεχνική υγρής ινοποίησης μέσω διαλυμάτων κροκίδωσης, σταθεροποίησης και έκπλυσης. Σκοπός της μελέτης είναι κυρίως η αξιολόγηση και βελτιστοποίηση των επιμέρους σταδίων της υπάρχουσας γραμμής παραγωγής. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας μελετάται η πολλά υποσχόμενη εναλλακτική πρόδρομη ένωση ινών άνθρακα, λιγνίνη. Πραγματοποιούνται δοκιμές με τεχνική ινοποίησης από τήγμα μη τροποποιημένης λιγνίνης και λιγνίνης τροποποιημένης με διάλυμα HCl, καθώς επίσης και χαρακτηρισμοί των παραγόμενων υλικών. Ο προσανατολισμός των μικρής κλίμακας πειραμάτων έχει την εισαγωγή και υιοθέτηση τους από τη βιομηχανία και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται όσο το δυνατόν γρήγορες, χαμηλού κόστους διεργασίες. Τέλος πραγματοποιείται και οικονομοτεχνική μελέτη για τα προαναφερθέντα υλικά από όπου προκύπτει ότι παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, και καθιστούν βιώσιμη την περαιτέρω μεγάλης κλίμακας ανάπτυξή τους.

Abstract

One of the characteristics of our era is the rapid development of the technological applications and as a consequence, production towards the use of new innovative material is becoming a demand.

Carbon fibers (CFs) form a lightweight material, combined with high performance and mechanical properties. Due to their unique properties, CFs are widely used on applications such as aerospace, aeronautics, sports, leisure and transport industry. Composite polymer materials intended for advanced applications, are mainly based on carbon fibers reinforcement. For the time being, the two dominant precursor materials for CFs production are polyacrylonitrile (PAN) and pitch. However, the high cost of the aforementioned materials, which represents the 43% of the total CFs construction cost, restricts the entry possibilities to the mass market. It is therefore necessary for alternative precursor materials and process optimization to be developed, in order the reduction of production cost to be achieved.

In the present thesis, polymerization of PAN and its wet spinning process on a lab scale apparatus are investigated. Initially, radical copolymerization of acrylonitrile, itaconic acid, acrylic acid and characterization of the produced material are successfully conducted. Subsequently, the solution preparation of dimethylformamide (DMF) and produced material follows, together with the wet spinning technique via coagulation, stabilization and wash bath. The objective of the thesis is the valuation and optimization of the existing production line individual steps. On the second part, lignin, as one of the most promising alternative precursor material, is investigated. Melt spinning experiments and product characterization are conducted, including pure and modified softwood lignin (via HCl washes). Lab scale experiments are targeted on technique adoption by industry; procedures should be of low cost and short time. Additionally, a feasibility research study on PAN and lignin is accomplished. The arising result reveals an increasingly growing demand on these materials, attributed to their numerous advantages which make large scale development sustainable.

1 Ίνες άνθρακα

1.1 Γενικά στοιχεία ινών άνθρακα

Η πρώτη ανθρακική ίνα κατασκευάστηκε από τον Thomas Edison του οποίου ο σκοπός ήταν να παράγει ένα λεπτό σύρμα για την κατασκευή ενός νέου τύπου ηλεκτρικού λαμπτήρα. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε σαν πρόδρομο υλικό η κυτταρίνη, δηλαδή λεπτές ίνες από μπαμπού, οι οποίες εν συνεχεία δημιούργησαν ένα σπειροειδές πηνίο το οποίο πυρολύθηκε, οδηγώντας στη δημιουργία ενός ανθρακικού αντιστάτη. Ο αντιστάτης αυτός όταν θερμαινόταν θα μπορούσε να αποτελεί το νέο μοντέλο ηλεκτρικού λαμπτήρα. Το 1958 ο dr Roger Bacon δημιούργησε υψηλής απόδοσης ίνες άνθρακα στο τεχνικό κέντρο Union Carbide του Ohio. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αυτών των ινών ήταν το rayon (συνεχείς συνθετικές ίνες), αλλά η διαδικασία αποδείχτηκε αναποτελεσματική λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, καθώς και των χαμηλών τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων. Στις αρχές όμως της δεκαετίας του 1960 η διαδικασία αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Με την τεχνική αυτή η παραγόμενη ίνα άνθρακα έχει πλέον καλύτερες μηχανικές ιδιότητες καθώς και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (περίπου 55%) οπότε ήταν λογικό να επικρατήσει των υπολοίπων τεχνικών όσο αφορά την παραγωγή του συγκεκριμένου υλικού.

Από το 1960 αρχίζει η εμπορευματοποίηση των ινών άνθρακα κι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις απαιτήσεις της αεροναυπηγικής και της αμυντικής βιομηχανίας για υλικά με μεγάλη ακαμψία και δύναμη σε συνδυασμό με μικρό βάρος. Έτσι η πολεμική αεροπορία των ηνωμένων πολιτειών και η NASA δεν άργησαν να κεφαλαιοποιήσουν την τεχνολογία παραγωγής ανθρακονημάτων. Καινούρια σύνθετα υλικά αντικατέστησαν μεταλλικές κατασκευές μεγαλύτερης μάζας, επιτρέποντας στα αεροσκάφη να γίνουν πιο ευέλικτα και τα διαστημικά λεωφορεία να μην αναπτύσσουν μεγάλες θερμοκρασίες στις επιφάνειές τους κατά την είσοδό τους στην ατμόσφαιρα.

Για πολλά χρόνια η βιομηχανία ινών άνθρακα γνώρισε πολλούς κύκλους κατά τους οποίους η ζήτηση ήταν είτε αρκετή είτε περιορισμένη. Τα τελευταία χρόνια βέβαια οι ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας απαιτούν όλο και περισσότερη χρήση του υλικού αυτού. Έτσι οι κατασκευαστές προσπαθούν να πάρουν δικό τους ένα μερίδιο της αγοράς δημιουργώντας μακροπρόθεσμες σχέσεις με τους πελάτες τους, προμηθεύοντάς τους σε προκαθορισμένες τιμές. Τα τελευταία 23 χρόνια ο ρυθμός ανάπτυξης της παραγωγής υπολογίζεται στο 12%, ενώ η παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής ανθρακονημάτων παρουσιάζει αύξηση 0.9δισ δολάρια και η αγορά των ενισχυμένων σύνθετων υλικών ανέρχεται στα 9.9δισ μόνο για το έτος 2010. Η ραγδαία αυτή αύξηση στη ζήτηση για τις ανάγκες καινούριων εφαρμογών σε συνδυασμό με την έλλειψη της κύριας πρώτης ύλης που είναι το πολυακρυλονιτρίλιο έχει επιφέρει σημαντική αύξηση στην τιμή του προϊόντος. Στόχος των παραγωγών ινών άνθρακα είναι να μπορούν να προβλέψουν τις μελλοντικές ανάγκες της αγοράς διατηρώντας ευελιξία στην παραγωγή εξετάζοντας ταυτόχρονα τη δημιουργία επιπρόσθετων γραμμών παραγωγής.[1]

Οι ίνες άνθρακα είναι η επικρατέστερη ενίσχυση υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας, η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή υψηλών επιδόσεων σύνθετων

υλικών ρητινικής μήτρας. Γενικά, όταν απαιτείται ο βέλτιστος συνδυασμός μηχανικής συμπεριφοράς και ελάττωσης του βάρους, οι χρησιμοποιούμενες ίνες είναι, συνήθως, ίνες άνθρακα. Επίσης, οι ίνες άνθρακα επιλέγονται για εφαρμογές απαιτήσεων χαμηλής θερμικής διαστολής καθώς και για εφαρμογές που απαιτείται συμβατότητα των χαρακτηριστικών διαστολής δύο συνενωμένων διαφορετικών υλικών.

Η υπεροχή αυτή των ινών άνθρακα οφείλεται στη φύση του άνθρακα (ως στοιχείου) και στους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ινών άνθρακα είναι η υψηλή στιβαρότητα και αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Στη γραφίτική δομή τα άτομα C διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων. Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων C στις επίπεδες αυτές εξαγωνικές στρώσεις οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, ο ασθενής τύπου Van der Waals δεσμός που υφίσταται μεταξύ γειτονικών στρώσεων, έχει ως αποτέλεσμα ένα χαμηλότερης τιμής μέτρο ελαστικότητας σε αυτή τη διεύθυνση. Ακολουθεί πίνακας με χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα. [2, 21]

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα

Χαρακτηριστικά	Ίνες υψηλής αντοχής	Ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	180-230	350-420
Αντοχή εφελκυσμού (GPa)	2.5-3.4	1.9-2.3
Περιεκτικότητα άνθρακα (%)	95-98	99
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.8	1.9
Max θερμοκρασία χρήσης (°C)	2000	2500

1.2 Πρόδρομες πρώτες ύλες

Γενικά για την παραγωγή ανθρακονημάτων ακολουθείται συγκεκριμένη διαδικασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) νηματοποίηση β) σταθεροποίηση της ίνας γ) ανθρακοποίηση δ) γραφίτοποίηση. Κατά την νηματοποίηση παράγεται η πρόδρομη ίνα που θα δώσει τελικά την ίνα άνθρακα και έπεται η σταθεροποίηση η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που λαμβάνουν χώρα. Εν συνεχεία ακολουθεί η ανθρακοποίηση όπου απομακρύνονται τα ανόργανα υλικά και οι αλειφατικές ανθρακικές αλυσίδες και τέλος η γραφίτοποίηση η οποία απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου η παραγόμενη ίνα αποκτά τις τελικές επιθυμητές ιδιότητές της. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ινών άνθρακα ποικίλουν και περιγράφονται εν συντομία παρακάτω.

1.2.1 Πολυακρυλονιτρίλιο

Σε σχέση με άλλα πρόδρομα υλικά το PAN φαίνεται να είναι το πιο κατάλληλο για την παραγωγή ινών άνθρακα από πλευράς συνολικού περιεχόμενου άνθρακα, απόδοσης σε άνθρακα, δομής ιδιοτήτων και κόστους. Σήμερα η παραγωγή με βάση το PAN αντιπροσωπεύει περίπου το 70% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Το πολυακρυλονιτρίλιο μπορεί να πολυμεριστεί από το τοξικό ακρυλονιτρίλιο με ένα περιεχόμενο 5% κατά βάρος μονομερούς. Τα συμμομερή όπως για παράδειγμα το ακρυλικό μεθύλιο χρησιμοποιούνται για να βελτιστοποιηθεί η κατεργασιμότητα της ίνας. Οπότε όσο μεγαλύτερη η ποσότητα των ακρυλικών εστέρων, τόσο ο σχηματισμός της ίνας προχωράει πιο ομαλά κατά τη διάρκεια της πύξης. Η ενσωμάτωση συμμομερούς μπορεί επίσης να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του ανθρακονήματος και αυτό οφείλεται στην αύξηση του μοριακού προσανατολισμού τόσο στο πρόδρομο υλικό, όσο και στην ίνα άνθρακα. Όξινα συμμομερή όπως το ιτακονικό και το ακρυλικό οξύ, διευκολύνουν την αντίδραση κυκλοποίησης κατά τη σταθεροποίηση. Συνήθως τα συμπολυμερή με βάση το PAN που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση ανθρακονημάτων έχουν μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 70,000 έως και 260,000 g/mol. Το διαλυτικό μέσο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, το DMF, ZnCl₂ και το NaSCN ανάλογα με τον τρόπο που θα γίνει η ινοποίηση. Τα συμπολυμερή με βάση το PAN περιέχουν πολικές νιτριλομάδες, επομένως παρατηρείται έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων. Τα μονομερή του PAN υφίστανται θερμικά επαγόμενη κυκλοποίηση κάτω όμως από το σημείο τήξης. Αυτό καθιστά την ινοποίηση από τήγμα PAN αδύνατη, εκτός εάν προστεθούν μεγάλες ποσότητες πρόσθετων διαλύτη. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι στιγμής καμία διαδικασία ινοποίησης μέσω τήγματος δεν έχει κατορθώσει να φτάσει την ποιότητα που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της υγρής ινοποίησης και για το λόγο αυτό η τελευταία προτιμάται. Το ιξώδες του διαλύματος πρέπει να είναι εντός συγκεκριμένων ορίων καθώς έτσι διευκολύνεται η ινοποίηση. Ακόμα, για να παραχθούν ίνες άνθρακα με καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι απαραίτητο η ινοποίηση να γίνεται σε συνθήκες καθαρού δωματίου και οι παραγόμενες ίνες πολυακρυλονιτρίλιου να είναι μικρής διαμέτρου (0.7-1.2denier). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι κατά την ινοποίηση η μορφολογία που τελικά προκύπτει μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες της εκάστοτε διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι οι πρόδρομες ίνες παρά την ίδια χημική σύσταση και την ίδια διατομή, αν έχουν διαφορετική μορφολογία απαιτούν διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης προκειμένου να παραχθούν ίνες

άνθρακα με επιθυμητές ιδιότητες.

Μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ανθρακονημάτων παίζει και η επεξεργασία των πρόδρομων ακρυλικών υλικών μετά την ινοποίηση. Συγκεκριμένα έχει αναφερθεί, ότι η τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο οδηγεί σε πλήρη γραφίτοποίηση σε θερμοκρασία μικρότερη κατά 200 °C. Η επεξεργασία των τροποποιημένων ινών σε θερμοκρασίες άνω των 2,000 °C έχει ως αποτέλεσμα ίνες με πιο μεγάλη πυκνότητα, καλύτερο προσανατολισμό, πιο μικρό βαθμό τυχαιοποίησης, μεγαλύτερο μέγεθος στοίβαξης και πιο μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, αλλά όμως μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό. [2]

1.2.2 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές και ανήκει στους πολυσακχαρίτες. Αποτελείται από >10,000 μόρια γλυκόζης που σχηματίζουν ευθυγραμμισμένες αλυσίδες. Είναι η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση και οι μακρές της αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών πλεγμάτων. Οι πρώτες ίνες που παρήχθησαν εμπορικά προερχόντουσαν από αναγεννημένη κυτταρίνη (Rayon) και η χρήση τους άρχισε να περιορίζεται σημαντικά στις αρχές του 1970.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την μετατροπή της κυτταρίνης σε ίνες άνθρακα έχει περιγραφεί στην Ενότητα 1.2. Πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνει τη διαδικασία της νηματοποίησης, της οξειδωσης, τη σταθεροποίηση σε περιβάλλον με αέρα ή οξυγόνο, καθώς της ανθρακοποίησης και της γραφίτοποίησης. Στη σταθεροποίηση παρατηρείται κερματισμός της αλυσίδας ή αποπολυμερισμός. Εξαιτίας αυτού, η σταθεροποίηση υπό πίεση δεν ενδείκνυται για την παραγωγή ινών από PAN. Η σταθεροποίηση είναι μία οξειδωτική διεργασία που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: 1) απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας της ίνας σε θερμοκρασία 25-150°C, 2) αφυδάτωση των ινών κυτταρίνης σε θερμοκρασία 150-240°C, 3) αποδόμηση της δομής της κυτταρίνης με ταυτόχρονη έκλυση νερού, μονοξειδίου και διοξειδίου σε θερμοκρασία 240-400°C και τέλος 4) σχηματισμός αρωματικών δακτυλίων. Η ανθρακοποίηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 400-700°C όπου υπερισχύει η δημιουργία στιβάδων παρόμοιων του γραφίτη. Η γραφίτοποίηση πραγματοποιείται στους 700-2,700°C και είναι απαραίτητη η εφαρμογή τάσης. Κατά τον σχηματισμό της γραφίτικής δομής καταστρέφεται ο προσανατολισμός της ίνας της κυτταρίνης και η γραφίτική ίνα που προκύπτει δεν παρουσιάζει προσανατολισμό. Η διαδικασία της γραφίτοποίησης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία της τάξης των 3,000°C. Η επιβολή πίεσης στην θερμοκρασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των γραφίτικών επιπέδων λόγω της πλαστικότητας την οποία αποκτούν μέσω πολλαπλής ολισθητικής λειτουργίας των γραφίτικών επιπέδων, καθώς και του φαινομένου της διάχυσης. Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφενός στην χαμηλή απόδοση της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη (20-30% από κυτταρίνη σε σχέση με την παραγωγή ινών άνθρακα από PAN όπου η απόδοση κυμαίνεται στο 55%). Ένα ακόμη μειονέκτημα της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη αποτελεί το γεγονός ότι ο προσανατολισμός των γραφίτικών στοιβάδων γίνεται κατά την γραφίτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 2,000°C, σε αντίθεση με τις ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο όπου ο προσανατολισμός με τανυσμό γίνεται κατά το στάδιο της σταθεροποίησης σε θερμοκρασίες 200-300°C. [3]

1.2.3 Πίσσα

Ένα ακόμα πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι η πίσσα διαφόρων μορφών, όπως η πετρελαϊκή άσφαλτος, η λιθανθρακόπισσα (όπου χρησιμοποιείται κατά κόρον στην Ιαπωνία. Στην περίπτωση αυτή η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά θερμική επεξεργασία πάνω από 350°C κατά την οποία πρώτη ύλη μετατρέπεται σε μεσοφασική πίσσα, η οποία είναι ανισότροπη και περιλαμβάνει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η νηματοποίηση και με τον τρόπο αυτό οι ίνες αποκτούν μεγάλο αξονικό προσανατολισμό. Η σταθεροποίηση στην περίπτωση της πίσσας απαιτεί μεγάλη θερμοκρασία (περίπου 2,000°C) και αυτό συντελεί στην παραγωγή ανθρακικών ινών με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας (7×10^5 MPa), που παρόλα αυτά οι ιδιότητές τους είναι πιο ασθενείς από των ινών με πρόδρομη ένωση το πολυακρυλονιτρίλιο. Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000°C προκαλεί ανακατάταξη των γραφιτικών στοιβάδων, η οποία ενισχύεται περισσότερο με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας.

Σε αντίθεση με άλλες πρώτες ύλες, όσο αφορά την πίσσα εντοπίζονται αρκετές τεχνικές δυσκολίες κατά τη διαδικασία νηματοποίησής της. Η θερμοκρασία τήξης της πίσσας είναι αρκετά υψηλή και σε περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, υπάρχει κίνδυνος να γίνει διαχωρισμός φάσεων κατά την ινοποίηση. Ακόμα ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη ενέργεια ενεργοποιήσεως ροής του υλικού αυτού, πράγμα το οποίο συνεπάγεται εξαιρετικά ευαίσθητη ρεολογική συμπεριφορά σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από τις τεχνικές παραμέτρους της νηματοποίησης, αλλά επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι αυτή μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Η εμπειρία δείχνει ότι μπορεί να προβλεφθεί η παραγωγή δυο τύπων μορφολογιών. Η πρώτη είναι η επίπεδη ακτινική και προτιμάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με ίνες μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ η δεύτερη είναι η επίπεδη πολική και προωθείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και πιο λεπτών ινών.

[4]

1.3 Θερμική επεξεργασία ινών άνθρακα

1.3.1. Σταθεροποίηση

Οι συνθήκες ινοποίησης συσχετίζονται άμεσα με την ποιότητα της πρόδρομης ίνας, με τις παραμέτρους της σταθεροποίησης αλλά και με την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Σε γενικές γραμμές όσο πιο μικρή είναι η διάμετρος της πρόδρομης ίνας, τόσο πιο εύκολα πραγματοποιείται η διάχυση μάζας και θερμικής ενέργειας για την ολοκλήρωση τη σταθεροποίησης. Είναι γνωστό ότι ίνες της τάξης των 10-12μm είναι οι πιο κατάλληλες, καθώς η αυξημένη επιφάνεια ως προς τον όγκο, βελτιώνει την απαγωγή θερμότητας και βοηθάει στην ομοιόμορφη διάχυση του αερίου.

Η θερμο-οξειδωτική σταθεροποίηση του πολυακρυλονιτρίλιου αναφέρεται στη μικρή θερμοκρασιακή περιοχή (200-350°C), όπου οι ίνες του πολυμερούς μετατρέπονται με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων σε ελαστική ίνα με μεγάλη θερμική αντοχή. Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο ώστε οι ίνες να μην καταστραφούν κατά την απανθράκωση και τη γραφίτοποίηση, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα μεγάλη απόδοση σε υπόλειμμα άνθρακα. Οι κύριες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η οξείδωση, η αφυδρογόνωση, η

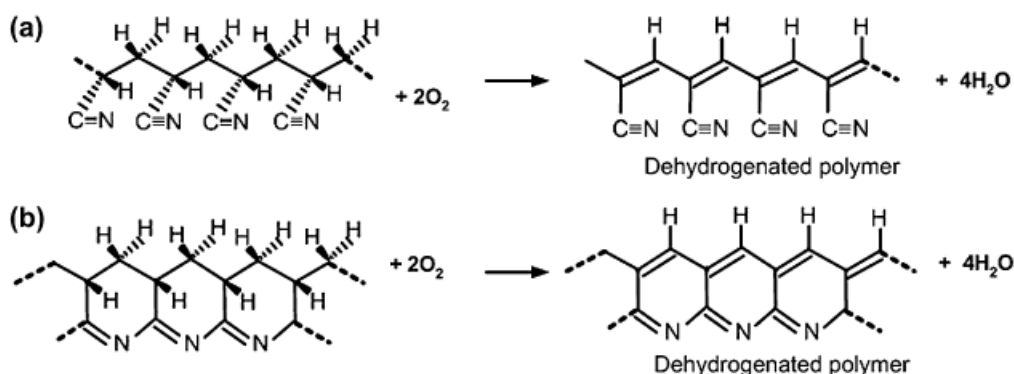
κυκλοποίηση και η δημιουργία σταυροδεσμών. Με τη λήξη των αντιδράσεων αυτών σχηματίζεται μια σταθερή μοριακή δομή. [5]

- Οξείδωση

Το στάδιο της οξείδωσης συμβαίνει όταν η πρόδρομη ίνα λαμβάνει οξυγόνο. Το κύριο οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή είναι ο αέρας. Οι Fitzer και Muller πρότειναν ότι τα άτομα του οξυγόνου μπορούν να συνδεθούν με τα μόρια του πολυακρυλονιτριλίου. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι όταν η σταθεροποίηση πραγματοποιείται σε οξυγονωμένο περιβάλλον οι ίνες αποκτούν μεγαλύτερο συντελεστή ενέργειας και συχνότητας συγκρινόμενες με αυτές που σταθεροποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα. Το οξυγόνο επιδρά σαν εκκινήτης για το σχηματισμό ενός πυρήνα έναρξης της κυκλοποίησης. Το οξυγόνο που εισέρχεται στη μάζα του πολυμερούς δε χρησιμοποιείται όλο για την αφυδρογόνωση, συνεπώς έχουν προταθεί διάφορες ιδέες με σκοπό να δώσουν εξήγηση στην παρουσία του οξυγόνου μετά την κυκλοποίηση. Πιθανές δομές περιλαμβάνουν τη γεφύρωση των αιθερικών δεσμών, των καρβονυλικών ομάδων, δωρεά ηλεκτρονίων και το σχηματισμό των υδροξυλικών ομάδων. [6, 7]

- Αφυδρογόνωση

Η αφυδρογόνωση είναι η διαδικασία κατά την οποία το υδρογόνο αποσπάται από την ίνα (συνήθως μαζί με οξυγόνο) σχηματίζοντας νερό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό διπλού δεσμού μεταξύ δυο ανθράκων, σταθεροποιώντας την αλυσίδα. Ο διπλός δεσμός που σχηματίζεται αυξάνει την σταθερότητα και μειώνει τη διάσπαση της αλυσίδας στο μετέπειτα στάδιο των υψηλών θερμοκρασιών (ανθρακοποίηση). [7] Η αφυδρογόνωση ξεκινάει με την οξείδωση και τελειώνει με την εξάλειψη νερού. Συνεπώς το επιθυμητό είναι η διαδικασία να πραγματοποιηθεί παρουσία οξυγόνου (αέρας). Από το γεγονός αυτό συμπεραίνεται ότι η διαδικασία της αφυδρογόνωσης έχει να κάνει κυρίως με τη διάχυση του οξυγόνου. Το 1975 πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων σταθεροποίησης με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και τον έλεγχο του περιβάλλοντος (αέρας και άζωτο). Τα ευρήματά τους έδειξαν ότι η αντίδραση της αφυδρογόνωσης μπορεί να συμβεί είτε πριν είτε μετά την κυκλοποίηση (Fitzer et al.).

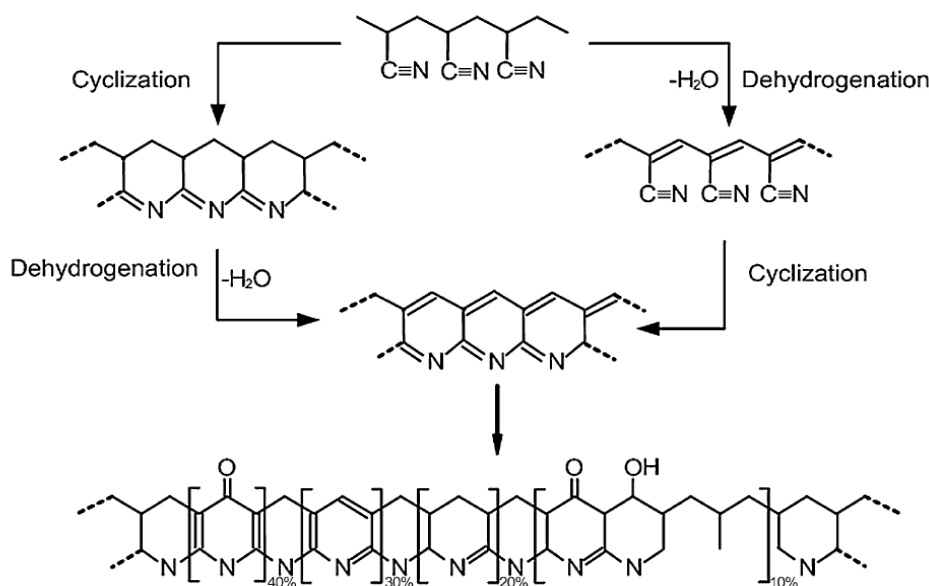


Εικόνα 1: Αφυδρογόνωση α) πριν β) μετά την κυκλοποίηση για την περίπτωση του PAN [7]

Η αφυδρογόνωση επίσης είναι μια σχετικά χρονοβόρα διαδικασία και συμβαίνει συνήθως σε ήδη κυκλοποιημένες αλυσίδες. Από την έρευνα των Liu et al. και με τη βοήθεια χαρακτηρισμών DSC και FTIR προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αφυδρογόνωση συμβαίνει σχεδόν ταυτόχρονα με την οξείδωση. [8]

- Κυκλοποίηση

Η κυκλοποίηση είναι η πιο σημαντική διαδικασία κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης. Πραγματοποιείται όταν ο νιτριλικός δεσμός (C≡N) αντιδρά και σχηματίζει διπλό δεσμό. Αυτή η δομή έχει αρκετά σταθερότερη θερμικά σε σχέση με την προηγούμενη. Σε αντίθεση με την αφυδρογόνωση, η κυκλοποίηση δεν απαιτεί την παρουσία οξυγόνου, συνεπώς μπορεί να λάβει χώρα και σε αδρανή ατμόσφαιρα. Αυτό το χαρακτηριστικό τη διαφοροποιεί από τις υπόλοιπες αντιδράσεις σταθεροποίησης. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο μόριο του PAN κατά τη σταθεροποίηση.



Εικόνα 2: Προτεινόμενο μοντέλο σταθεροποίησης της δομής του PAN [9 - 11]

Η κυκλοποίηση είναι ο λόγος για τον οποίο το χρώμα των σταθεροποιημένων ινών αλλάζει από άσπρο σε κίτρινο, καφέ ή μαύρο ανάλογα με τη θερμοκρασία. [12-14] Επιπροσθέτως, η έναρξή της μπορεί να αποδοθεί σε διάφορες πιθανές αιτίες, όπως σε ακαθαρσίες στη μάζα του πολυμερούς, υπολείμματα του καταλύτη ή υποπροϊόντα του πολυμερισμού. [15] Επίσης, λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης υπάρχει πιθανότητα η ίνα να καταστραφεί (τήξη, υπερβολική απώλεια μάζας, συρρίκνωση) αν η διαδικασία ολοκληρωθεί σε σύντομο χρονικό διάστημα. [16] Σε αντίθετη περίπτωση (πολύ μεγάλος χρόνος παραμονής) οι ίνες δε θα σταθεροποιηθούν εξ ολοκλήρου, συνεπώς κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης κάποια τμήματα της ίνας κινδυνεύουν να καταστραφούν (τήξη).

1.3.2. Παράμετροι σταθεροποίησης

- Πριν την T_s

Όταν εφαρμόζεται θερμοκρασιακό φορτίο στην πρόδρομη ίνα, τότε αυτή συρρικνώνεται σε δυο διακριτά στάδια. Το πρώτο είναι η φυσική συρρίκνωση λόγω εντροπίας και το δεύτερο αφορά τη συρρίκνωση που εμφανίζεται λόγω των χημικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης. Προσδιορίζοντας το σημείο μεταξύ αυτών των δυο τύπων συρρικνώσεως μπορεί να βρεθεί η θερμοκρασία μαλακοποίησης (T_s , softening temperature) με τη μέθοδο θερμομηχανικής ανάλυσης (TMA, Thermo-Mechanical Analysis). [17] Εφόσον βρεθεί η T_s , το επόμενο σημαντικό βήμα είναι να βρεθεί ο ρυθμός με τον οποίο προσεγγίζεται το όριο της T_s . Πάνω σε αυτό οι Fitzer et al. μελέτησαν την συρρίκνωση της ίνας σε διαφορετικούς θερμοκρασιακούς ρυθμούς. Καθώς ο θερμοκρασιακός ρυθμός σταθεροποίησης υπό σταθερό φορτίο αυξανόταν, η συρρίκνωση της ίνας πριν από την T_s παρέμεινε ανεπηρέαστη. Ωστόσο, μετά από την T_s η συρρίκνωση γίνεται εντονότερη για μεγάλους θερμοκρασιακούς ρυθμούς. [18]

Η συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης πρέπει να ελαχιστοποιείται προκειμένου να διατηρηθεί η μοριακή ευθυγράμμιση με τον άξονα της ίνας. Το γεγονός της συρρίκνωσης συνεπάγεται με αύξηση της τάσης που δέχεται η ίνα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Το ιδανικό είναι να μειωθεί η ασκούμενη τάση που υφίσταται από την δημιουργία σταυροδεσμών.

- Μετά την T_s

Η θερμοκρασία T_s είναι το όριο έπειτα από το οποίο αρχίζουν να πυροδοτούνται οι διάφορες αντιδράσεις. Αρχικά πρέπει να παρεμποδιστεί η υπερθέρμανση των ινών μετά κατά την εξώθερμη περίοδο μετά την T_s . Μια από τις πιο δύσκολες πτυχές της οξειδωσης, της αφυδρογόνωσης και της κυκλοποίησης είναι ο εξώθερμος χαρακτήρας τους, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι όσο πιο γρήγορα επιβάλλεται το θερμοκρασιακό φορτίο τόσο πιο έντονη θα είναι και η εκδήλωση της αντίδρασης, κάτι το οποίο πιθανό να οδηγήσει στη σύντηξη των ινών. Όπως είναι λογικό, η αντιμετώπιση στο πρόβλημα αυτό συνεπάγεται μεγάλους χρόνους από το θερμοκρασιακό όριο της T_s και μετά. Βέβαια η αρνητική συνέπεια της προαναφερθείσας αντιμετώπισης έχει να κάνει με το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Σημαντικό επίσης είναι η διαδικασία της σταθεροποίησης να ολοκληρωθεί σωστά. Ατελώς σταθεροποιημένες ίνες θα έχουν ως αποτέλεσμα τελικό προϊόν με υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες.

- Εφαρμογή τάσης

Έχει αναφερθεί σε πολλές μελέτες η σημασία της εφαρμογής τάσης κατά την διαδικασία της σταθεροποίησης (κυρίως σε ίνες PAN), λόγω της αυξημένης αντοχής της τελικής ίνας άνθρακα σε εφελκυστικά φορτία. Επίσης το φαινόμενο της συρρίκνωσης είναι ανεπιθύμητο καθώς παρεμποδίζεται τη γραμμική ευθυγράμμιση της πολυμερικής αλυσίδας.

Αρχικά, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί το φαινόμενο της συρρίκνωσης (φυσικό και χημικό στάδιο) όταν κατά τη σταθεροποίηση δεν επιβάλλεται εξωτερικό φορτίο. Η φυσική συρρίκνωση λαμβάνει χώρα κατά το πρώιμο στάδιο της σταθεροποίησης. Οι εναπομένουσες τάσεις που έχει το υλικό από τη διαδικασία ινοποίησης χαλαρώνουν με την επιβολή θερμοκρασίας. Όπως προαναφέρθηκε από τη μελέτη των Fitzer et al. η συρρίκνωση φάνηκε να μην εξαρτάται από το ρυθμό μεταβολής του θερμικού φορτίου (μέχρι την T_s). Το συμπέρασμα λοιπόν είναι ότι η μεταβολή του μήκους είναι συνάρτηση των συνθηκών

ινοποίησης και της μακρομοριακής δομής της πολυμερικής πρώτης ύλης. Η χημική συρρίκνωση λαμβάνει χώρα σε μια ξεχωριστή θερμοκρασιακή περιοχή, πάνω από τη φάση της φυσικής εντροπικής συρρίκνωσης. Η μείωση του μήκους της πρόδρομης ίνας στο στάδιο αυτό εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τη χημεία της ίνας, τον προσανατολισμό της και την ενέργεια διάχυσης στο εσωτερικό της. Η μελέτη των Fitzer et al. έδειξε ότι ο ρυθμός επιβολής του θερμοκρασιακού φορτίου επηρεάζει σημαντικά τη χημική συρρίκνωση. [18]

Η επιβολή τάσης στην ίνα κατά τη σταθεροποίηση έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση διαφόρων ατελειών όπως κενά και φυσαλίδες, που μπορεί να δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της ινοποίησης. [19] Η πιο κατάλληλη στιγμή για την επιβολή της τάσης είναι μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και της T_s . Μελέτες έχουν δείξει ότι ο τανυσμός σε πιο μεγάλες θερμοκρασίες δεν παρουσίαζε τα ίδια οφέλη στις μηχανικές ιδιότητες της ίνας. Ωστόσο η τάνυση σε πιο μικρές θερμοκρασιακές περιοχές φαίνεται να αλλάζει τον προσανατολισμό της δομής της ίνας, ιδιαίτερα στην άμορφη περιοχή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη κατάτμηση της αλυσίδας, μειωμένη απώλεια όσο αφορά τη μοριακή ευθυγράμμιση καθώς και σημαντικές αλλαγές στην αντίδραση κυκλοποίησης της ίνας. Επίσης μια ακόμα σημαντική παράμετρος για τη διαδικασία της σταθεροποίησης έχει να κάνει με το μέγεθος του επιβαλλόμενου φορτίου στην πρόδρομη ίνα. Αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ίνας, όπως για παράδειγμα αν αποτελείται από το ίδιο πολυμερές και από τη θερμοκρασία. Καθώς η διαδικασία αποτελείται από στάδια με διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ, οι απαιτήσεις για τάνυση διαφέρουν. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσά θερμοκρασία και τανυσμός είναι αντιστρόφως ανάλογα.

1.3.3 Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση των σταθεροποιημένων ινών γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από $1,000^{\circ}\text{C}$ σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο), ενώ για την παραγωγή ινών άνθρακα πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται και γραφίτοποίηση, δηλ. θερμική επεξεργασία πάνω από τους $2,000^{\circ}\text{C}$, μέχρι και τους $3,000^{\circ}\text{C}$, σε ατμόσφαιρα αργού ή υπό κενό. Το άζωτο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές αέριο πάνω από τους $2,000^{\circ}\text{C}$ γιατί αντιδρά με τον άνθρακα προς παραγωγή κυανογενίου (cyanogen). [1, 5, 6] Κατά την ανθρακοποίηση, οι σταθεροποιημένες ίνες χάνουν το σύνολο του μη ανθρακικού περιεχομένου τους με την μορφή πτητικών αερίων. Τα εκλύόμενα αέρια είναι [6, 11, 15] : I. Με βάση το άζωτο: υδροκυάνιο (HCN , κυρίως μεταξύ 600 και 900°C), αμμωνία (NH_3 , κυρίως μεταξύ 350 και 700°C) και άζωτο (N_2 , κυρίως πάνω από τους $1,100^{\circ}\text{C}$). II. Με βάση το οξυγόνο: διοξείδιο του άνθρακα (CO_2 , κυρίως μεταξύ 300 και 400°C), μονοξείδιο του άνθρακα (CO , κυρίως πάνω από τους 700°C) και νερό (H_2O , κυρίως μεταξύ 300 και 500°C). III. Αλλά απαέρια: μεθάνιο (CH_4 , μεταξύ 500 και 600°C) και υδρογόνο (H_2 , κυρίως πάνω από τους 700°C). Η ανθρακοποίηση πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενο χαμηλό ρυθμό, έτσι ώστε τα εκλύόμενα αέρια να μην δημιουργήσουν ατέλειες στις παραγόμενες ίνες. Όμως, στις ίνες υψηλής αντοχής είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένα ποσοστό αζώτου στην δομή, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα, για αυτό και σε αυτού του τύπου τις ίνες άνθρακα η ανθρακοποίηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό. [5]

Η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών κατά την ανθρακοποίηση συσχετίζεται με την απομάκρυνση του αζώτου. Συγκεκριμένα, με την ανθρακοποίηση οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών σε θερμοκρασίες μεταξύ 500°C και $2,500^{\circ}\text{C}$, βρέθηκε ότι η αντοχή σε

εφελκυσμό αυξάνει μέχρι τους 1,700°C και μετά μειώνεται, ενώ υπάρχει και μια ελαφρά καθυστέρηση της αύξησης στην περιοχή 700 - 800°C. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας μεγαλώνει συνεχώς, η συρρίκνωση μήκους σταματά στους 1,000°C και η συρρίκνωση της διαμέτρου στους 1,700°C. Εμφανίζονται δύο περιοχές απότομης απώλειας μάζας, η πρώτη στην περιοχή 350- 800°C και η δεύτερη στην περιοχή 900- 1,000°C. Η δεύτερη περιοχή συνδέεται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης με την απότομη απομάκρυνση του αζώτου. Η ανάλυση της κορυφής N1s του XPS δείχνει την μεταβολή των δεσμών του αζώτου, ξεκινώντας από την αρχική κορυφή των νιτριλίων ($\equiv\text{N}$) για την αρχική ίνα, στην κορυφή του δευτεροταγούς αζώτου ($=\text{N}-$) για τις πλήρως σταθεροποιημένες, στην σταδιακή δημιουργία της κορυφής τριτοταγούς αζώτου $-\text{N}<$ (το οποίο δείχνει την δημιουργία δομής αποτελούμενης από τρία πλευρικά εξάγωνα συνδεδεμένα με άζωτο), όπως και την εμφάνιση μικρής κορυφής οφειλόμενης σε οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύγκριση του ατομικού λόγου (atomic ratio) αζώτου προς άνθρακα που υπολογίζεται από το XPS και τον αντίστοιχο που υπολογίζεται από την στοιχειακή ανάλυση, δεδομένου ότι ο πρώτος εκφράζει την επιφάνεια και ο δεύτερος την συνολική μάζα. Στην περιοχή 700- 900°C, το άζωτο είναι πολύ λιγότερο ως προς τον άνθρακα στην επιφάνεια σε σχέση με την κύρια μάζα, ενώ θεωρείται ότι και η χημική δέσμευση του αζώτου είναι διαφορετική στην επιφάνεια (όπου επικρατεί το τριτοταγές άζωτο) από ότι στην κύρια μάζα (δευτεροταγές άζωτο) αν και αυτό το συμπέρασμα δεν μπορεί να επαληθευτεί. Σε αυτές τις διαφορές του αζώτου μεταξύ επιφάνειας και μάζας, οι οποίες δημιουργούν τάσεις στο εσωτερικό της ίνας, αποδίδεται η καθυστέρηση της αύξησης της αντοχής σε εφελκυσμό στην περιοχή 700- 800°C. [7, 17]

Η συνηθισμένη πρακτική για την ανθρακοποίηση είναι να περνούν οι σταθεροποιημένες ίνες από ένα αυξανόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, δίνοντας χρόνους παραμονής μερικών λεπτών. Για την βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα, έχουν προταθεί διάφορες βελτιώσεις ή προσθήκες στην διεξαγωγή της ανθρακοποίησης. Μια τέτοια πρόταση είναι η πραγματοποίηση της ανθρακοποίησης σε δυο στάδια. Η ανθρακοποίηση ινών PAN σε δυο διαδοχικούς συνεχόμενους φούρνους ανθρακοποίησης, σε θερμοκρασίες 800°C και 1,200°C αντίστοιχα, έδειξε ότι για κάθε ταχύτητα διέλευσης στον δεύτερο φούρνο εμφανίζεται μέγιστο αντοχής σε εφελκυσμό σε κάποια ταχύτητα του πρώτου φούρνου. Όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα διέλευσης στο πρώτο στάδιο ανθρακοποίησης, σε τόσο μικρότερη ταχύτητα διέλευσης στο δεύτερο στάδιο θα εμφανιστεί το μέγιστο. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει και στο μέτρο ελαστικότητας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πολύ στενή σχέση των δομών που υπάρχουν στους 800°C (ενδιάμεση δομή ανθρακοποίησης) με αυτών στους 1,200°C (τελική δομή ανθρακοποίησης). [18] Η πρακτική αυτή έχει υιοθετηθεί πλέον από τους περισσότερους κατασκευαστές ινών άνθρακα από PAN. Στο πρώτο στάδιο η θέρμανση μέχρι τους ~600°C γίνεται αργά (ταχύτητα θέρμανσης μικρότερη από 5°C/min), διότι σε αυτή την περιοχή γίνεται η έκλυση των περισσότερων αερίων (HCN , N_2 , H_2 κλπ) τα οποία, αν εκλυθούν απότομα, θα δημιουργήσουν μεγάλο αριθμό ατελειών. Στο δεύτερο στάδιο, μεταξύ 600°C και 1,500°C, η θέρμανση μπορεί να γίνει με ταχύτερους ρυθμούς, διότι η πιθανότητα η ίνα να υποστεί ζημιά είναι μικρή. [8, 19]

Μια άλλη τροποποίηση που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης σταθεροποιημένων ακρυλικών ινών. Με την ανθρακοποίηση πρόδρομης ίνας στους 1455 K σε ατμόσφαιρα αργού, παρουσία μαγνητικού πεδίου της τάξης των 5 T και στην συνέχεια γραφίτοποίηση στους 2,273 K, αυξάνει την

αντοχή σε εφελκυσμό κατά 14 %. Από την ανάλυση κατανομής Weibull επιβεβαιώνεται ότι το μαγνητικό πεδίο εξαφανίζει τις επιφανειακές ατέλειες που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα. [20]

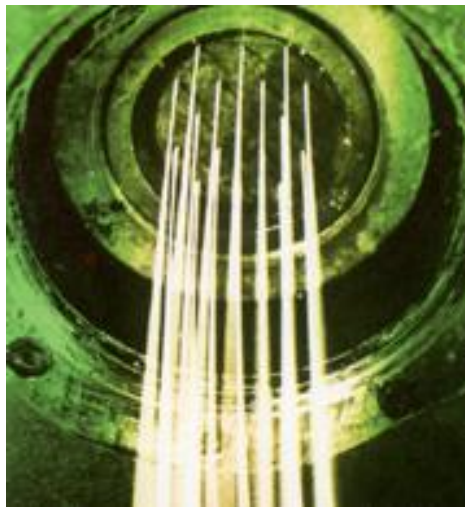
Για την καταγραφή καλής ποιότητας φασμάτων υλικών που σχετίζονται με την παραγωγή των ινών άνθρακα, όπως και τον μη καταστροφικό έλεγχο των δομικών μεταβολών κατά τα διάφορα στάδια παραγωγή ινών άνθρακα, χρησιμοποιείται και η πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερέυθρου με αντικατοπτρισμό (mirage- FTIR, M-FTIR). Το σημαντικό με αυτή την μέθοδο είναι, ότι μπορεί να μετρήσει άμεσα (δηλαδή όχι με κάποια αραίωση, όπως στην μέθοδο παστίλιας KBr) τα φάσματα των σκουρόχρωμων -και ισχυρά απορροφητικών στο υπέρυθρο- ινών άνθρακα. Σε δοκιμή που έγινε, με οξειδωτική θερμική επεξεργασία, προ-, μερική- και πλήρη- ανθρακοποίηση, με την μέθοδο του M-FTIR έγινε δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβολές της δομής σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας. [21]

Ένα εξαιρετικό αναλυτικό εργαλείο για την μελέτη των αντιδράσεων της πυρόλυσης και της ανθρακοποίησης του PAN είναι το *in situ* ^1H NMR. Μέσω αυτής της μεθόδου έγινε δυνατό, στην ανθρακοποίηση χαμηλών θερμοκρασιών, να κατηγοριοποιηθούν η σταθερότητα και η αντίσταση στην δημιουργία εξανθρακώματος (char resistance) δειγμάτων προθερμασμένων σε αέρα, καθώς και η επίδραση των αντιδράσεων κυκλοποίησης που προκύπτουν από τέτοιες επεξεργασίες. [22]

2 Μεθόδοι παραγωγής ινών

Υπάρχουν δυο τύποι συνθετικών ινών, οι ημισυνθετικές ή αλλιώς κυτταρινικές ίνες και οι 100% συνθετικές ίνες. Στην δεύτερη κατηγορία εμπίπτουν οι πολυεστερικές ίνες το νάιλον οι ακρυλικές οι μοδακρυλικές καθώς και οι ίνες πολυολεφίνης, ενώ στη δεύτερη ανήκουν οι ίνες οξικού κυτταρινικού άλατος και οι προερχόμενες από βισκόζη.

Οι ημισυνθετικές ίνες παράγονται από φυσικά πολυμερή, όπως για παράδειγμα η κυτταρίνη. Οι εξολοκλήρου συνθετικές όμως είναι προϊόντα πολυμερισμού μικρότερων χημικών δομικών μονάδων. Οι ίνες παράγονται από τον εξαναγκασμό της ροής ενός ιξώδους ρευστού διαμέσου των οπών ενός κυκλικού συνήθως εξαρτήματος το οποίο ονομάζεται φιλιέρα και στη συνέχεια τα σχηματιζόμενα ινίδια στερεοποιούνται.



Εικόνα 3: Ροή ιξώδους ρευστού διαμέσου φιλιέρας

Όσο αφορά τις συνθετικές ίνες αυτές παράγονται με δυο ευδιάκριτους τρόπους : την ινοποίηση μέσω τήγματος και μέσω διαλύματος. Η πρώτη διαδικασία χρησιμοποιεί θερμότητα ώστε να λιώσει το πολυμερές και να επιτευχθεί το κατάλληλο ιξώδες στο ρευστό ώστε να γίνει δυνατή η δημιουργία της ίνας μέσω της φιλιέρας. Η δεύτερη διαδικασία (μέσω διαλύματος), απαιτεί συνήθως μεγάλες ποσότητες οργανικών διαλυτών, οι οποίοι διαλύουν το προς νηματοποίηση πολυμερές και σχηματίζουν ρευστό διάλυμα πολυμερούς κατάλληλο για το επόμενο στάδιο της εκβολής (extrusion).

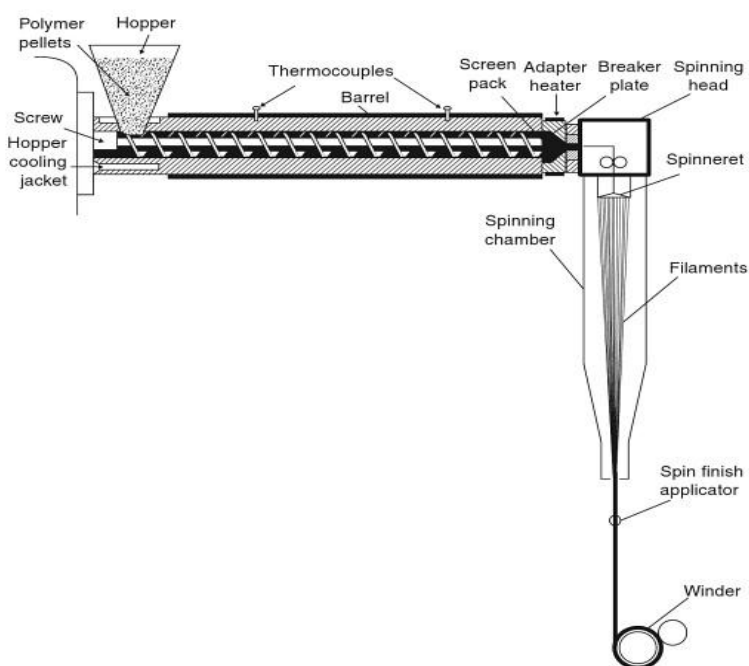
Επίσης υπάρχει και ένας άλλος τρόπος παραγωγής ινών που όμως δεν είναι τόσο διαδεδομένος, η ινοποίηση μέσω αντιδραστηρίων (reaction spinning). Σύμφωνα με τον τρόπο αυτό ο σχηματισμός των ινιδίων γίνεται από προπολυμερή και μονομερή, τα οποία πολυμερίζονται στη συνέχεια και σταυροσυνδέονται, ενώ τα ινίδια έχουν ήδη σχηματιστεί. Στον παρακάτω πίνακα παραθέτονται κάποιες συνθετικές ίνες και ο τρόπος με τον οποίο αυτές παράγονται.

Πίνακας 2: Ταξινόμηση μεθόδων ινοποίησης και τύπων ινών

Μέθοδος ινοποίησης	Τύπος ίνας
Ινοποίηση τήγματος	Πολυεστέρας Νάυλον 6 Νάυλον 66 πολυολεφίνη
Ξηρή ινοποίηση	Οξική/τριοξική κυτταρίνη Ακρυλικό Μοδακρυλικό Vinyon spandex
Υγρή ινοποίηση	Ακρυλικό μοδακρυλικό
Ινοποίηση μέσω αντίδρασης	Spandex Rayon

2.1 Ινοποίηση από τήγμα

Η ινοποίηση από τήγμα (melt spinning) είναι μια γενικά φθηνότερη και απλούστερη διεργασία από τις προηγούμενες, παρά τις απαιτήσεις σε θερμότητα, αφού απαιτεί τήξη ή θέρμανση πέραν του σημείου υαλώδους μετάπτωσης του υπό ινοποίηση πολυμερούς. Αυτό οφείλεται στην απουσία διαλυτών και επιβοηθητικών διεργασιών (π.χ. πλύση, καθαρισμό, ξήρανση) και βασίζεται στην χρήση ενός εκβολέα (extruder) που αποτελείται από έναν περιστρεφόμενο κοχλία με αυλακώσεις.



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση ινοποίησης από τήγμα [20]

Ο κοχλίας είναι το βασικό κομμάτι του εκβολέα και αναλαμβάνει την προώθηση, τήξη και ομογενοποίηση του πολυμερούς, εντός ενός στατικού κυλίνδρου. Ο κοχλίας συνήθως χωρίζεται σε δύο ζώνες, την ζώνη εισόδου, την ζώνη συμπίεσεως και τη ζώνη εξόδου. Η ζώνη εισόδου, αναλαμβάνει πρακτικά την μεταφορά του υλικού εντός του εκβολέα, στη ζώνη συμπίεσεως το πολυμερές συμπιέζεται και λόγω των διατμητικών τάσεων και της τριβής του μεταξύ των αυλακώσεων του κοχλίας και των τοιχωμάτων του κυλίνδρου, τήκεται, ενώ στη ζώνη εξόδου ή αλλιώς ζώνη Metering το υλικό έχει πλέον την απαραίτητη θερμοκρασία προκειμένου να ομογενοποιηθεί και να εισαχθεί στο στόμιο της μήτρας. Το όλο σύστημα ελέγχεται με θερμοστοιχεία κατά μήκος του κυλίνδρου αλλά και στην κεφαλή της μήτρας, από την οποία εξάγεται το πολυμερικό τήγμα.

Εδώ η διεργασία διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του πολυμερούς. Εν προκειμένω, στις τεχνικές παραγωγής ινών, επιλέγεται μια κεφαλή μορφοποίησης (φιλιέρα – spinneret), στην οποία ασκείται πίεση μέσω του ρευστού, τηγμένου πολυμερούς, και από τις οπές του εξάγονται ίνες που στερεοποιούνται μέσω του ψυχρού ατμοσφαιρικού αέρα. Παράλληλα, το σύστημα συλλογής ινών (take up, winder) που ακολουθεί και παραλαμβάνει την ίνα, συνήθως ρυθμίζεται σε ρυθμό παραλαβής αυξημένο ως προς τον ρυθμό εξόδου της ίνας από τον εκβολέα. Ως εκ τούτου, η ίνα τανύζεται και οι μοριακές διευθετήσεις στην μικροδομή της διευθετούνται παράλληλα με τον άξονα της ίνας, βελτιώνοντας τις φυσικοχημικές και μηχανικές της ιδιότητες.

2.2 Παράμετροι της διεργασίας

2.2.1 Λόγος ταχύτητας συλλογής-εκβολής, (DDR)

Ο λόγος ταχύτητας συλλογής ως προς την ταχύτητα εκβολής (Draw Down Ratio-DDR) έχει ουσιαστική σημασία για την παραλαβή της τελικής ίνας. Αυτός ο όρος ορίζεται στη βιβλιογραφία [21] ως

$$DDR = \frac{v_f}{v_0}$$

όπου v_f η ταχύτητα παραλαβής, v_0 η ταχύτητα εκβολής και DDR το επονομαζόμενο (Draw Down Ratio). Μεγαλύτερο DDR επιτρέπει μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής ενώ μικρότερο DDR επιτρέπει καλύτερο έλεγχο στις διαστάσεις του τελικού προϊόντος. Τα όρια του DDR προφανώς διαφέρουν για κάθε πολυμερική ίνα, ανάλογα με την ελαστικότητά της, την αντοχή της σε εφελκυσμό, την ψαθυρότητά της και την θερμοκρασία της την στιγμή του τανυσμού. Πολλές φορές παρεμβάλλονται πολλαπλές ροδέλες παραλαβής και επεκτείνουν τον τανυσμό της ίνας σε παραπάνω από δύο στάδια.

Οι απαραίτητες συνθήκες που αναφέρονται βιβλιογραφικά, για την επίτευξη της ινοποίησης (spinnability) είναι τρείς [22]:

- Τάνυση και επιτάχυνση της ίνας, δηλαδή DDR μεγαλύτερο του 1.
- Ικανοποιητική σταθερότητα στην παραγωγή συνεχούς ίνας, χωρίς απόσχιση.
- Επίτευξη steady state, δηλαδή ομοιόμορφες και ομογενείς ίνες χωρίς εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από τον χρόνο ή από το μήκος τους.

Καθίσταται λοιπόν σημαντική η ανάγκη καθορισμού του μέγιστου επιτεύξιμου DDR για μια πολυμερική ίνα. Αυτή η τιμή, ανάλογα και το πολυμερές μπορεί να κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες έως και άνω του 1000 για ορισμένα πολυμερή με εξαιρετικό spinnability.

2.2.2 Ισοζύγιο μάζας στην έξοδο

Περί ισοζυγίων μάζας, τηρείται η γενική παραδοχή πως δεν υπάρχει ροή μάζας από το πολυμερικό τήγμα στο περιβάλλον. Στην έξοδο του εκβολέα θα ισχύει :

$$Q = \rho Av$$

με Q την ροή μάζας, A το εμβαδό της διατομής στην έξοδο, ρ την πυκνότητα του πολυμερούς στην δεδομένη θερμοκρασία και πίεση στην έξοδο και v την παράλληλη ως προς τον άξονα του κοιλία συνισταμένη της ταχύτητας του ρευστού.

2.2.3 Λεπτότητα ίνας

Μεγάλη σημασία στην ινοποίηση ενέχει η διάμετρος αλλά και το βάρος της παραγόμενης ίνας, καθώς όσο αυξάνεται η λεπτότητα, βελτιώνεται η δομή της και κατ' επέκταση οι μηχανικές της ιδιότητες. Για τις ανάγκες χαρακτηρισμού και κατηγοριοποίησης των ινών, έχουν θεσπιστεί κάποιοι όροι που εκφράζουν αλγεβρικά τις ιδιότητες της εκάστοτε ίνας. Υπάρχουν δύο γενικές κλάσεις κατηγοριοποίησης και ονοματοδοσίας εμπορικών ινών [23], οι άμεσοι (direct) και οι έμμεσοι αριθμοί (indirect number). Η «λεπτότητα» (fineness) ή «τίτλος» της ίνας είναι μια έκφραση που συνδέει το μήκος μιας ίνας ως προς την μάζα της. Οι δύο βασικές μονάδες μέτρησης είναι το ντενιέ (den) και το tex. Το 1 den αντιστοιχεί σε μάζας ενός γραμμαρίου ανά 9,000 μέτρων ίνας, βασίζεται δε ως βαθμονόμηση στις τυπικές ίνες μεταξιού, που έχουν περίπου 1 den. Το tex εκφράζει τον ίδιο λόγο αλλά κανονικοποιημένο σε δεκαδική βάση, δηλαδή 1 γραμμάριο ανά 1,000 μέτρα ίνας. Επιπλέον του tex, αρκετά εύχρηστη είναι η μεγέθυνση της μονάδας σε decitex. Ευλόγως προκύπτει πως $1 \text{ den} = 1/9 \text{ tex}$. Πολλές ίνες 1.5 den αναμειγνύονται με βαμβάκι σε εφαρμογές ρουχισμού, ενώ στα χαλιά χρησιμοποιούνται ίνες κοντά στα 15 den. Αξίζει να σημειωθεί πως ως μικροΐνες (microfibers) ορίζονται οι ίνες ενός den ή λιγότερου. [23] Επιπλέον, κατά την συνήθη διεργασία της πλέξης στην βιομηχανία ινών, καθίσταται δυνατή η ένωση πολλαπλών ινών σε μια. Παρόλο που η πλέξη δημιουργεί συστροφή στις δομικές ίνες του νήματος, η γραμμική πυκνότητα του εκφράζεται με τις ίδιες μονάδες γραμμικής πυκνότητας και μάλιστα με εντελώς ανάλογο τρόπο 8 πεπλεγμένες ίνες των 10 denier αποδίδουν ένα νήμα 80 denier, με απλή σειριακή άθροιση των denier της εκάστοτε δομικής ίνας.

Πλέον μπορεί να αναφερθεί η συσχέτιση της διαμέτρου D σε μm, της πυκνότητας ρ σε g/cm^3 και της λεπτότητας T_t μιας ίνας ως

$$D = 11,3 \sqrt{\frac{T_t}{\rho}}$$

για T_t αναφερόμενη σε dtex και

$$D = 9,44 \sqrt{\frac{T_t}{\rho}}$$

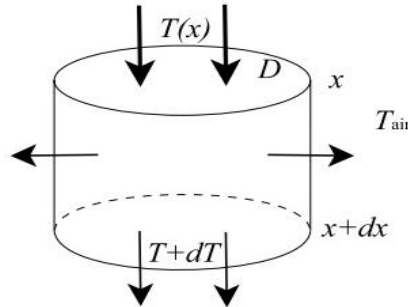
για T_t αναφερόμενη σε denier.

2.2.4 Ισοζύγιο ενέργειας

Μεταβαίνοντας στο ισοζύγιο ενέργειας, για απλή περίπτωση συναγωγής, σε οποιοδήποτε σημείο της ίνας, από το σημείο εξόδου των οπών της φιλιέρας έως και την στερεοποίηση της, προκύπτει σε όγκο από x έως dx για την θερμοκρασιακή κλίση της ότι:

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{(T - T_{air})Nu\pi\lambda_{air}}{Qc_p}$$

με T την θερμοκρασία της ίνας, T_{air} την θερμοκρασία του αέρα, c_p την ειδική θερμότητα του πολυμερούς, Nu τον αριθμό Nusselt και λ_{air} την θερμική αγωγιμότητα του αέρα. Το x αναφέρεται πάντα στην παράλληλη διεύθυνση ως προς τον άξονα της ίνας.



Εικόνα 5: Ισοζύγιο ενέργειας της ίνας[22]

Η μεταφορά θερμότητας δια ακτινοβολίας συχνά αγνοείται σε εφαρμογές παραγωγής ινών, καθώς από τον νόμο Stephan-Boltzmann η ακτινοβολία συνυπολογίζεται μόνο σε διεργασίες ινοποίησης με εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, άνω των $1,000^{\circ}\text{C}$, που συνήθως δεν αφορούν πολυμερικά υλικά. Οι συνήθεις θερμοκρασίες ινοποίησης πολυμερικών υλικών δεν ξεπερνούν τους 300°C .

Όσον αφορά τη μεταφορά θερμότητας δια αγωγής, είθισται να χωρίζεται σε δύο τμήματα, την αγωγή εσωτερικά της ίνας και την αγωγή μέσω διεπαφής της με διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα, όπως τη ροδέλα του συστήματος συλλογής και μεταλλικές πλάκες. Ειδικότερα για λεπτές ίνες, τουλάχιστον οι εσωτερικές συνεισφορές του μηχανισμού, είναι αμελητέες.

2.2.5 Ισοζύγιο ορμής

Για το ισοζύγιο ορμής για μια διατομή της ίνας, σε απόσταση x από την έξοδο της φιλιέρας, ισχύει

$$F_{ten}(x) = [F_r(x) + F_{in}(x) + F_s(x) + F_a(x)] - F_g(x)$$

με τις αναφερόμενες δυνάμεις να εκφράζουν κατά σειρά την εξωτερική τάση τάνυσης, τις βαρυτικές, αδρανειακές, επιφανειακής τάσης, οπισθέλκουσας και ρεολογικές δυνάμεις αντίστοιχα.

2.2.6 Μοντελοποίηση της φιλιέρας

Σχετικά με τη ροή του πολυμερούς πριν την ινοποίηση, υπάρχουν δύο μορφές ροής: η αξονική και η εφαπτομενική ως προς τον κοχλία. Η πρώτη βασίζεται κυρίως στην κλίση της πίεσης εντός του εκβολέα και η δεύτερη στην περιστροφική κίνηση του κοχλία.

Μια σημαντική απόπειρα μαθηματικής μοντελοποίησης της φιλιέρας πραγματοποιήθηκε το 1996 από τους Y.Li και F. Hsieh [24], όπου και θεωρήθηκε ισόθερμο Νευτώνικό ρευστό εντός μονοκόχλιου εκβολέα πεπερασμένου κυλίνδρου. Ακόμη και με τα βελτιωμένα,

συγκριτικά με προηγούμενες έρευνες [25], αποτελέσματα, οι μαθηματικές εξισώσεις δεν απεικόνιζαν ορθά τα μη νευτωνικά ρευστά, όπως τα πολυμερικά. Αξίζει να σημειωθεί πως οι $\dot{\gamma}$ και H_u [26] εργάστηκαν πάνω στο ζήτημα και νευτωνικής και μη νευτωνικής ροής, κατασκευάζοντας ένα ελικοειδές μοντέλο μονοκόχλιου εκβολέα, που αποδείχθηκε αρκετά ακριβές στην προσέγγιση ρεολογικών προφίλ σε πραγματικές συνθήκες.

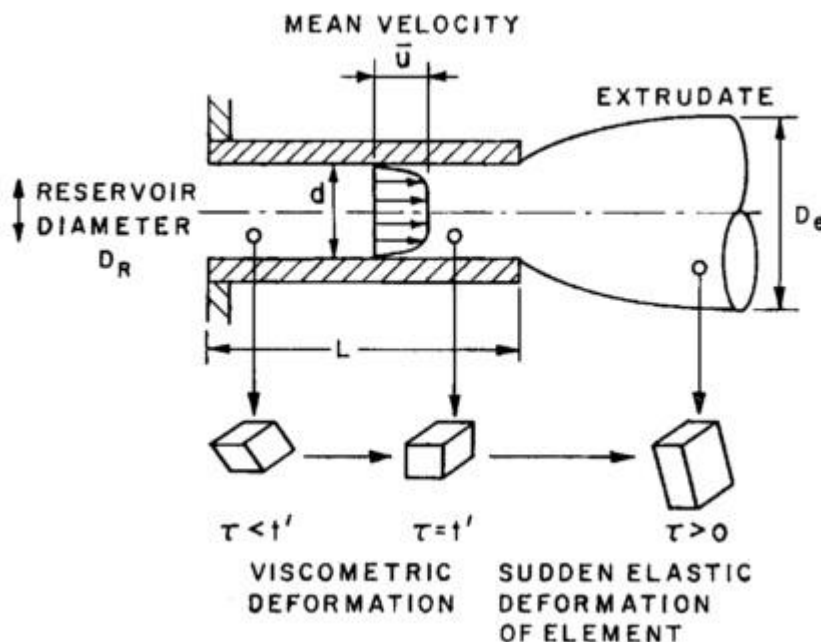
Για την έξοδο από την φιλιέρα το μοντέλο είναι πολύ απλούστερο και δεν εξαρτάται από τόσες μεταβλητές, τουλάχιστον για φιλιέρα με κυκλικές οπές. Συγκεκριμένα ισχύει

$$Q = \frac{\pi R^3}{\frac{1}{n} + 3} \left[\frac{(P_0 - P_L)R}{2mL} \right]^{1/n}$$

όπου Q η ογκομετρική ροή, R η ακτίνα της οπής, P_0 η πίεση εισόδου και P_L η πίεση εξόδου αντίστοιχα, L το βάθος της οπής και m και n σταθερές όπως ορίζεται από την σχέση γενικευμένων νευτωνικών ρευστών Ostwald-deWaele. Για μη κυκλικές οπές οι εξισώσεις δύναται να αποβούν σε μη γραμμικές μερικές διαφορικές εξισώσεις, αλλά τέτοιου είδους οπές δεν θα μας απασχολήσουν στην προκείμενη εργασία.

2.2.7 Φαινόμενο Διόγκωσης (Die Swell)

Ένα χαρακτηριστικό πρόβλημα στην εκβολή πολυμερικού ρευστού από φιλιέρα είναι το λεγόμενο «die swell» και εμφανίζεται κατά την ροή ενός ρευστού από ένα στενότερο κανάλι σε ένα ευρύτερο, δηλαδή από την οπή της φιλιέρας στο εξωτερικό περιβάλλον. Αυτό το φαινόμενο προκαλεί μια σχετικά απότομη αύξηση του πάχους της ίνας, σε σχέση με την οπή της φιλιέρας. Χαρακτηριστικά ο R.I. Tanner [27] υπολόγισε τον λόγο των ως άνω αναφερόμενων διαμέτρων ως προς την διατμητική τάση στα τοιχώματα της φιλιέρας.



Εικόνα 6: Φαινόμενο Die swell [6]

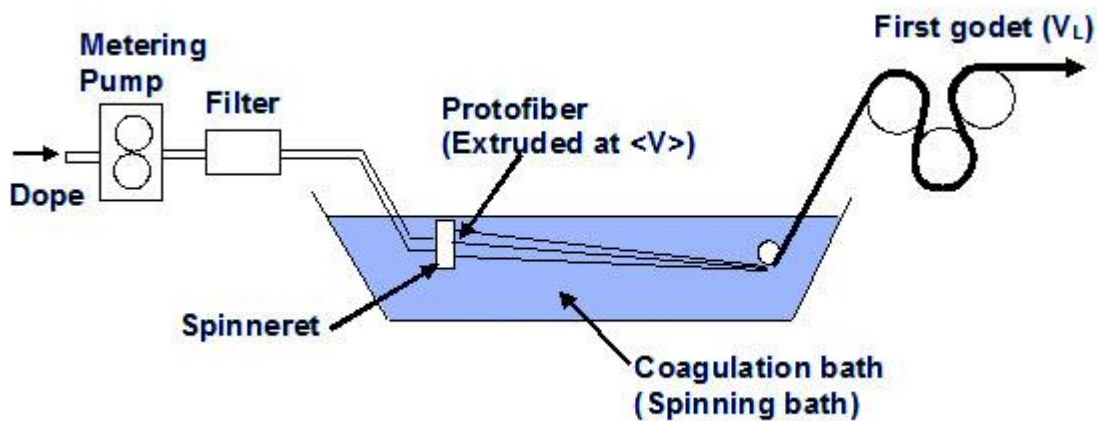
Η σχέση που προκύπτει είναι:

$$\frac{D}{d} = \left\{ 2 \int_0^1 \left[1 + \left(\frac{N_t}{2r} \right)^2 \right] \xi d\xi \right\}^{1/6}$$

με N_t την κανονική διαφορά τάσης, r την διατμητική τάση στο τοίχωμα, r' την ακτινική απόσταση, d την διάμετρο της φιλιάρας, D την διάμετρο της ίνας και $\xi = \frac{2r'}{d}$. Το φαινόμενο είναι σημαντικότερο σε μη κυκλικές οπές καθώς η παραμόρφωση μπορεί να αποβεί ασύμμετρη με προφανείς συνέπειες στην τελική δομή της ίνας. Σε κυκλικές οπές, κατά τον τανυσμό του συστήματος takein, η διατομή της ίνας μειώνεται ομοιόμορφα και συμμετρικά γύρω από το κέντρο του της, οπότε και αλλοιώσεις εξομαλύνονται.

2.3 Υγρή ινοποίηση

Η υγρή ινοποίηση διαλύματος (wet spinning) χρησιμοποιεί και αυτή διαλύτες ώστε να ρευστοποιηθεί το πολυμερές και στη συνέχεια να ινοποιηθεί. Οι διαλύτες μπορεί να είναι διμεθυλοφορμαμίδη (DMF), διμεθυλακεταμίδιο (DMAc), ή ακετόνη, ή κάποιο ασθενές ανόργανο οξύ, όπως ο χλωριούχος ψευδάργυρος και το ένυδρο θειοκυανικό νάτριο. Οι φιλίες που χρησιμοποιούνται για βιομηχανική παραγωγή έχουν από 10,000 έως και 60,000 οπές διαμέτρου από 0.05-0.4 mm. Στην υγρή ινοποίηση επίσης το πολυμερές εκβάλλεται σε υγρό λουτρό που περιέχει μείγμα διαλύτη/ μη διαλύτη και ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο. Κατά την κροκίδωση γίνεται μεταφορά μάζας με δυο τρόπους : με τη διάχυση του διαλύτη έξω από την εκβαλλόμενη πολυμερική μάζα και μέσα στο λουτρό κροκίδωσης, καθώς και με τη διάχυση του κροκιδωτικού παράγοντα (coagulating agent) από το λουτρό κροκίδωσης μέσα στα πρωτοϊνίδια. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της υγρής ινοποίησης.



Εικόνα 7: Σχηματική αναπαράσταση υγρής ινοποίησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα ινοποίησης ενός ακρυλικού συμπολυμερούς είναι : η σύσταση του λουτρού κροκίδωσης, η θερμοκρασία κροκίδωσης, ο ρυθμός εκβολής και ο ρυθμός συλλογής της ίνας.

Η μικροδομή της ίνας δημιουργείται στο λουτρό κροκίδωσης και για το λόγο αυτό οι συνθήκες κροκίδωσης είναι αποτέλεσμα εκτενούς μελέτης. Το κρίσιμο σημείο της διεργασίας είναι η μετάβαση των πρωτοϊνιδίων από την υγρή στη στερεή φάση. Στο λουτρό κροκίδωσης

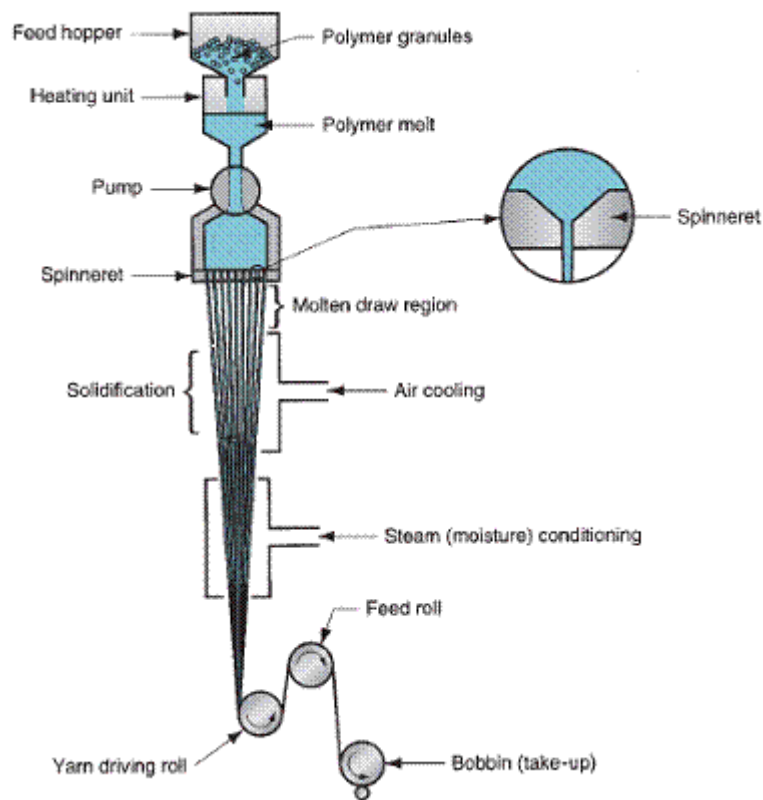
δυο είναι οι πιθανές μεταπτώσεις φάσεως από την υγρή στη στερεά. Η πρώτη είναι η καταβύθιση του πολυμερούς προς δημιουργία στερεού και είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, καθώς οι παραγόμενες ίνες έχουν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Το επιθυμητό είναι η μετάπτωση σε πήγμα που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου και διπολικών δεσμών ανάμεσα στο πολυμερές και τα μόρια του διαλύτη. Η συγκέντρωση του λουτρού κροκίδωσης ρυθμίζεται προκειμένου να παραχθεί η επιθυμητή μικροδομή. Οπότε χαμηλή συγκέντρωση συμβάλλει θετικά στη γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη, αλλά ταυτόχρονα οδηγεί και στη δημιουργία σκληρής επιδερμίδας σε κάθε μονοϊνίδιο, που τελικά μειώνει την ταχύτητα απομάκρυνσης του διαλύτη και υπάρχουν πιθανότητες για τη δημιουργία μακροπόρων. Βέβαια η υψηλή συγκέντρωση του λουτρού κροκίδωσης, επιφέρει πιο πυκνή μικροδομή, αλλά η απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται με αργό ρυθμό και ελλοχεύει κίνδυνος συγκόλλησης των ινιδίων.

Ο λόγος ελκυσμού, που είναι ο λόγος της ταχύτητας περιτύλιξης των ινών στον κύλινδρο συλλογής της ίνας προς την ταχύτητα συμπιεσμένης ροής στη φιλιέρα, συνήθως παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας. Όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ταχύτητα της ελεύθερης εκβαλλόμενης ροής, οπότε οι τιμές του λόγου ελκυσμού γίνονται μεγαλύτεροι της μονάδας. Στο λουτρό κροκίδωσης γίνεται επιμήκυνση ή χαλάρωση της ίνας, όταν μεταβάλλεται ο λόγος της ταχύτητας απομάκρυνσης των ινών από το λουτρό προς την ταχύτητα με την οποία εκβάλλεται το διάλυμα ινοποίησης μέσω της φιλιέρας (λόγος ελκυσμού). Συνήθως οι τιμές είναι πιο μικρές από τη μονάδα αλλά αυτό δε σημαίνει ότι οι ίνες δεν επιμηκύνονται στο λουτρό. Οι ίνες αμέσως μετά την απομάκρυνσή τους από τη φιλιέρα αυξάνουν τον όγκο τους και η ταχύτητα μειώνεται. Η διόγκωση απορρέει από την ελαστικότητα του διαλύματος ινοποίησης, η οποία του επιτρέπει να αποθηκεύσει ενέργεια προερχόμενη από τις διατμητικές τάσεις που ενεργούν κατά την είσοδο και διαδρομή διαμέσου του τριχοειδούς της φιλιέρας.

[28]

2.4 Ξηρή ινοποίηση

Η τεχνική της ξηρής ινοποίησης (dry spinning) ξεκινά με τη διάλυση του πολυμερούς σε ένα οργανικό διαλύτη. Το διάλυμα αναμειγνύεται με πρόσθετα και φιλτράρεται ώστε να παραχθεί ένα ρευστό διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια εκβάλλεται μέσω της φιλιάρας προς το σχηματισμό ινιδίων σε μια περιοχή που παρέχεται θερμαινόμενο αέριο. Με τον τρόπο αυτό εξατμίζεται ο διαλύτης και έτσι στερεοποιούνται τα ινίδια. Η τεχνική αυτή προτιμάται για ευκολοδιάλυτα πολυμερή, όπως οξική κυτταρίνη και ακρυλικά. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση.



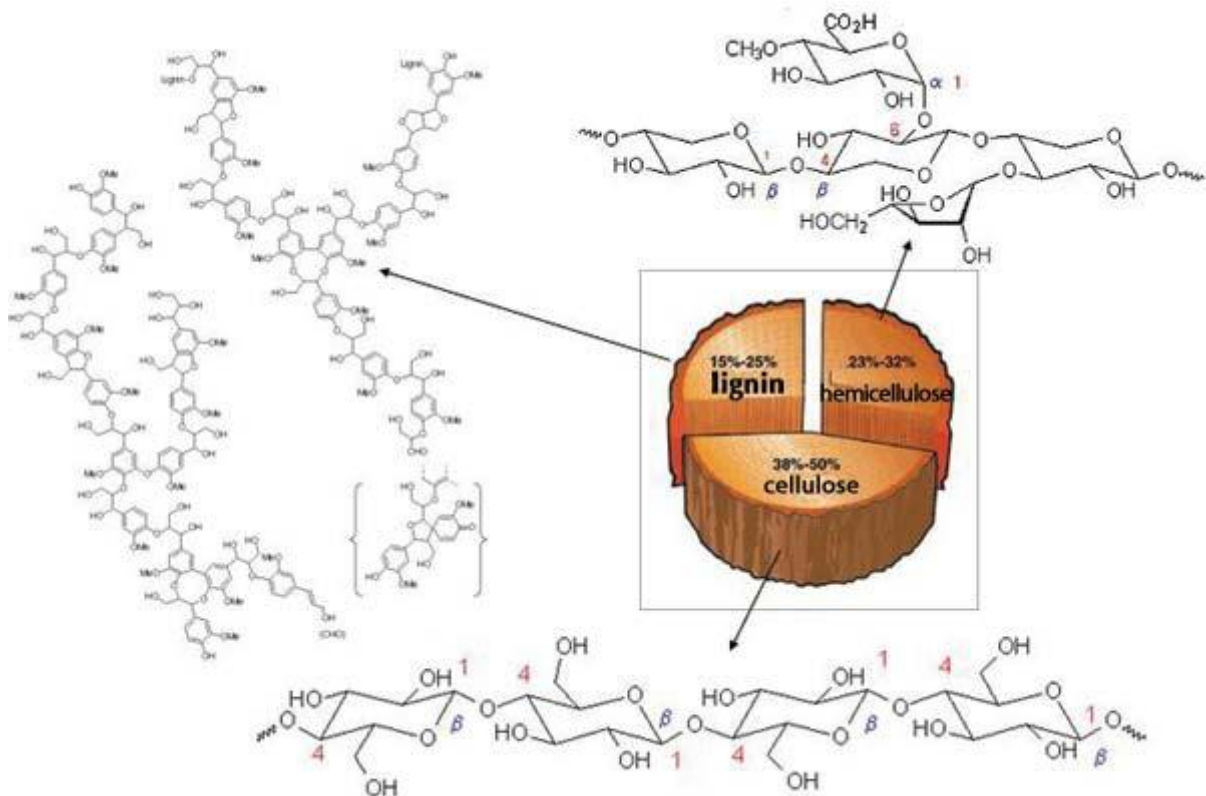
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση ξηρής ινοποίησης

Η ξηρή ινοποίηση τήγματος είναι διαδικασία κατά την οποία εκπέμπονται τα μεγαλύτερα ποσά πτητικών οργανικών ουσιών ανά παραγόμενη ίνα. Οι εκπομπές που προκαλούν μόλυνση στο περιβάλλον περιλαμβάνουν πτητικά υπολείμματα μονομερών, οργανικούς διαλύτες, πρόσθετα καθώς και άλλες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία. [29]

3 Λιγνίνη

3.1 Γενικά στοιχεία

Η λέξη λιγνίνη προέρχεται από το λατινικό όρο lignum που σημαίνει ξύλο. Το 1838 ο Anselme Payen ήταν ο πρώτος που εκτίμησε την σύνθετη φύση του ξύλου και έκανε αναφορές για ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό, που του προσδίδει την χαρακτηριστική σκληρότητα. Αργότερα, το 1865, ο Schulze αναγνώρισε και χαρακτήρισε την λιγνίνη στην τελική μορφή που γνωρίζουμε.



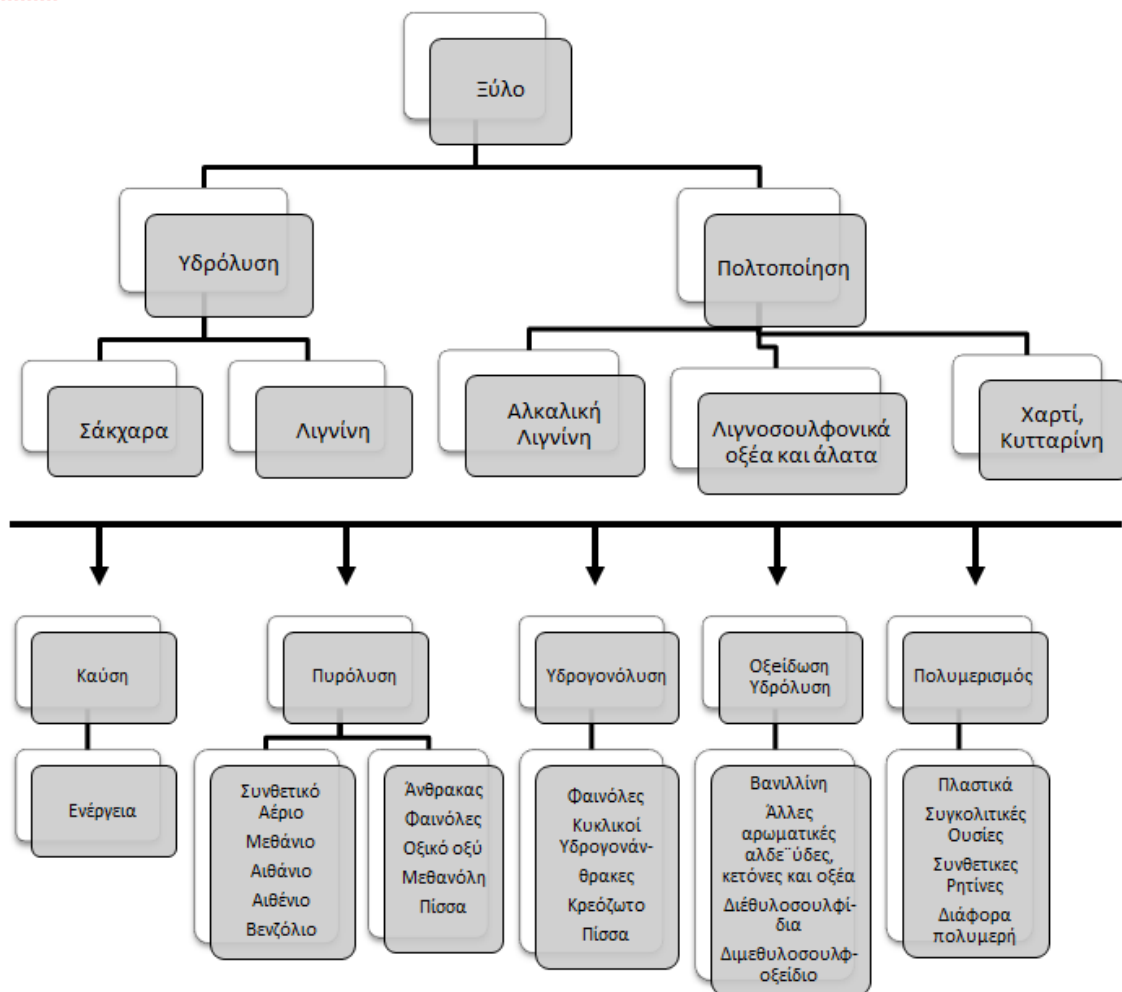
Εικόνα 9: Δομικά συστατικά ξύλου

Λιγνίνη είναι ο γενικός όρος για μια μεγάλη ομάδα από αρωματικά πολυμερή που προκύπτουν από την οξειδωτική συνδυαστική σύζευξη 4-υδροξυ φαινυλοπροπανοειδών. Είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες φυσικές πολυμερείς ενώσεις, η δεύτερη μετά την κυτταρίνη, δεδομένου ότι αποτελεί συστατικό των τοιχωμάτων του ξύλου των διαφόρων φυτικών ειδών, αποτελώντας το 15-25% του ξηρού βάρους τους. Συγκεκριμένα, η λιγνίνη αποτελεί το συστατικό από το οποίο κατασκευάζεται στα φυτικά κύτταρα το δευτερεύον κυτταρικό τοίχωμα, που ισχυροποιεί και στεγανοποιεί το κύτταρο, προστατεύει τους πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος από μικροβιακή αποικοδόμηση, προσδίδοντας έτσι αντοχή στη φθορά και ισχυρή μηχανική υποστήριξη στις ίνες του φυτού. Η ελαστικότητα και η υψηλή αντοχή θλίψης του ξύλου, οφείλονται στην ύπαρξη της λιγνίνης στη μεσοκυττάρια στρώση.

Παρόλο που η λιγνίνη είναι μία απαραίτητη ουσία για τα δέντρα, είναι ανεπιθύμητη στις βιομηχανίες επεξεργασίας βιομάζας (π.χ. χαρτοβιομηχανίες και παραγωγής βιοκαυσίμων), καθώς αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες που περιορίζουν την υποβάθμιση της φυτικής βιομάζας από μικροοργανισμούς και με αυτόν τον τρόπο περιορίζει βιολογικές διεργασίες όπως η ζύμωση, άρα και την γενικότερη επεξεργασία των φυτικών ινών. [30]

Η απομάκρυνση της λιγνίνης από τη φυτική βιομάζα είναι μια δαπανηρή διαδικασία και πραγματοποιείται κυρίως με χημικά μέσα, μέσω χημικής πολτοποίησης. Ως εκ τούτου, οι ερευνητικές προσπάθειες σήμερα επικεντρώνονται στο σχεδιασμό φυτών που είτε έχουν τροποποιηθεί ώστε να περιέχουν λιγότερο λιγνίνη ή να παράγουν τύπους λιγνίνης που είναι πιο δεκτικοί σε χημική αποικοδόμηση. Επίσης, παρατηρείται μια τάση για τη δημιουργία προϊόντων και νέων υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας με πρώτη ύλη την λιγνίνη, έτσι ώστε να αξιοποιηθεί η λιγνίνη που παράγεται ως κύριο παραπροϊόν κυρίως της χαρτοβιομηχανίας και των βιομηχανιών παραγωγής βιοκαυσίμων, όπου αξιοποιείται μόνο το 1-2% της συνολικής παραγωγής της.

Διάγραμμα 1: Παραγόμενα προϊόντα λιγνίνης



Στο διάγραμμα 1 απεικονίζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των σημερινών προϊόντων που παράγονται από την λιγνίνη, αλκαλική και μη αλλά και από άλλα λιγνινοσουλφονικά παράγωγα που προκύπτουν μετά την χημική πολτοποίηση.

3.2 Απομόνωση Λιγνίνης- Χημική Πολτοποίηση

Η κυρίαρχη πηγή λιγνίνης, διαθέσιμη και έτοιμη για χρήση σε μεγάλη κλίμακα, προέρχεται από την χημική επεξεργασία των ινών ξύλου από τις βιομηχανίες χαρτιού. Η παγκόσμια παραγωγή των υλικών και χημικών προϊόντων που προέρχονται από την λιγνίνη ξεπερνά σήμερα τα 50 εκατομμύρια το χρόνο. Η λιγνίνη δεν έχει ακόμα μετατραπεί σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας σε βιομηχανική κλίμακα, και χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάκτηση ενέργειας σε εργοστάσια εξαιτίας της υψηλής θερμογόνου δύναμής της. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, με την αύξηση των τιμών του πετρελαίου, η ανάγκη για ανανεώσιμες πρώτες ύλες συνεχώς αυξάνεται. Μία τεράστια ευκαιρία να εξασφαλιστούν μεγάλες ποσότητες από την λιγνίνη σε ευνοϊκές οικονομικά συνθήκες, προέρχεται από την χαρτοβιομηχανία. Στον πίνακα 3 αναφέρονται οι σημαντικότερες πηγές οι οποίες περιέχουν λιγνίνη και το ποσοστό περιεκτικότητας σε αυτές.

Πίνακας 3: Ποσοστό Λιγνίνης από διάφορες πηγές

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά	Ποσοστό Λιγνίνης (%)
Σκληρό Ξύλο (Hardwood)	18-25
Μαλακό Ξύλο (Softwood)	25-35
Κέλυφος Καρυδιού	30-40
Κώνος Καλαμποκιού	15
Γρασίδι	10-30
Χαρτί	0-15
Άχυρο Σιταριού	15
Φύλλα	0
Χαρτί Εφημερίδας	18-30
Χαρτόνι	5-10

Στη συνέχεια αναφέρονται οι σημαντικότερες μέθοδοι απομόνωσης της λιγνίνης από τις ίνες ξύλου, μέσω της χημικής πολτοποίησης του ξύλου με την βοήθεια χημικών αντιδραστηρίων και διαλυμάτων.

Μέσω της χημικής πολτοποίησης επιδιώκεται η απελευθέρωση των ινών της κυτταρίνης με τον ελάχιστο δυνατό τραυματισμό τους. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες διαλύουν και απομακρύνουν τη συνδετική ύλη μεταξύ των ινών (κυρίως τη λιγνίνη). Η χημική χαρτομάζα είναι χαρτομάζα χαμηλής απόδοσης (low-yield pulp), επειδή στις διάφορες μεθόδους χημικής πολτοποίησης η απόδοση του ξύλου σε ίνες είναι 40-60%. Η χημική χαρτομάζα έχει πολύ μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από τη μηχανική χαρτομάζα, επειδή αποτελείται από μακρύτερες και περισσότερο εύκαμπτες ίνες.

Αυτό οφείλεται στον μικρότερο μηχανικό τραυματισμό των ινών και στην απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού λιγνίνης κατά τη χημική πολτοποίηση. Οι μονάδες παραγωγής χημικής χαρτομάζας έχουν πολύ υψηλότερο κόστος επένδυσης από τις μονάδες μηχανικής χαρτομάζας. Το κόστος επένδυσης ανά μονάδα παραγόμενης χημικής χαρτομάζας μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η δυναμικότητα της εγκατάστασης. Γι' αυτό οικονομικά βιώσιμες είναι συνήθως οι μονάδες μεγάλης δυναμικότητας.

Χημική χαρτομάζα μπορεί να παραχθεί με την επίδραση πολλών χημικών ενώσεων που μετατρέπουν τη λιγνίνη σε διαλυτά παράγωγα. Για τη βιομηχανική παραγωγή χημικής χαρτομάζας χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια απολιγνίνωσης σχετικά φθηνές ανόργανες ενώσεις, όπως θειώδες οξύ, όξινα και ουδέτερα θειώδη άλατα, υδροξείδιο του νατρίου, θειούχο νάτριο. Τα ξυλοτεμαχίδια, μετά από ένα στάδιο άτμισης, υφίστανται κατεργασία με υδατικά διαλύματα χημικών αντιδραστηρίων, σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, μέσα σε ειδικά χωνευτήρια. Κατά την κατεργασία αυτή διαλύεται η λιγνίνη και το ξύλο αποϊνώνεται με απότομη μείωση της πίεσης (εκτόνωση) μετά την έξοδο των ξυλοτεμαχιδίων από το χωνευτήριο.

Στις σύγχρονες μονάδες χημικής πολτοποίησης εκτός από χαρτομάζα παράγεται και ενέργεια, καθώς το ποσοστό της μάζας του ξύλου (περίπου 50%) που διαλυτοποιείται στο διάλυμα πολτοποίησης καίγεται και παράγει ενέργεια στο στάδιο της ανάκτησης των χημικών αντιδραστηρίων. Έτσι, μειώνεται το κόστος της παραγόμενης χαρτομάζας. Ανάλογα με τη σύσταση του διαλύματος πολτοποίησης, διακρίνονται δύο βασικές μέθοδοι χημικής πολτοποίησης: (α) η αλκαλική μέθοδος και (β) η θειώδης μέθοδος, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω. Η χημική χαρτομάζα αποτελεί περίπου το 72% της χαρτομάζας που παράγεται από ξύλο δένδρων. Περίπου το 95% της χημικής χαρτομάζας παράγεται με τη θειική μέθοδο (kraft pulping). [31]

3.2.1 Αλκαλική μέθοδος

Η χρήση αλκάλων για το διαχωρισμό της κυτταρίνης από τα υπόλοιπα συστατικά διαφόρων μη ξυλωδών ινών εφαρμόστηκε ήδη από τα πρώτα χρόνια της ανακάλυψης του χαρτιού. Στο ξύλο άρχισε να εφαρμόζεται από τα μέσα του 19ου αιώνα. Η αλκαλική μέθοδος πολτοποίησης της φυτικής ύλης βασίζεται στην αλκαλική υδρόλυση της λιγνίνης. Διακρίνονται δύο μέθοδοι αλκαλικής πολτοποίησης, η μέθοδος της σόδας και η θειική μέθοδος. Η αλκαλική πολτοποίηση πραγματοποιείται σε pH 13-14, θερμοκρασία 160-180°C, πίεση 7-11atm, με αναλογία διαλύματος/ξύλου ίση με 3-5/1, για χρονικό διάστημα 1,5-6 ωρών. [31]

3.2.2 Μέθοδος σόδας & σόδας - οξυγόνου

Η μέθοδος της σόδας χρησιμοποιεί ως χημικό αντιδραστήριο πολτοποίησης το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), ενώ συνήθως προστίθεται και ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃). Οι δραστικές ομάδες είναι το Na⁺ και το OH⁻. Τα τεμαχίδια του ξύλου υφίστανται κατεργασία με διάλυμα NaOH, ενώ συγχρόνως διοχετεύεται με πίεση υπέρθερμος ατμός. Το

NaOH διασπά τη λιγνίνη σχηματίζοντας 1,2-διόλες ή μεθίδια της κινόνης.. Η μέθοδος της σόδας λίγες δεκαετίες μετά την ανακάλυψή της το 1850, έπαψε βαθμιαία να χρησιμοποιείται, επειδή υποκαταστάθηκε από τη θειική μέθοδο, η οποία παράγει χαρτομάζα πολύ καλύτερης ποιότητας. Σήμερα χρησιμοποιείται σε μικρή κλίμακα για την παραγωγή χαρτομάζας από άχυρο, βαμβάκι, μπαμπού και σε πολύ μικρή κλίμακα από ορισμένα πλατύφυλλα δένδρα με χαμηλή περιεκτικότητα σε ρητίνες.

3.2.3 Θειική μέθοδος ή μέθοδος kraft (KRAFT PROCESS)

Η θειική μέθοδος πολτοποίησης ή μέθοδος των θεικών ή μέθοδος kraft αποτελεί την κυριότερη και οικονομικότερη μέθοδο παραγωγής χημικής χαρτομάζας, και είναι αυτή που χρησιμοποιείται κυρίως στην σύγχρονη βιομηχανία παραγωγής λιγνίνης. Η θειική μέθοδος απαιτεί μικρούς χρόνους πολτοποίησης, επιτρέπει την ανάκτηση των αντιδραστηρίων και την αξιοποίηση των υποπροϊόντων (κολοφωνίου, λιπαρών οξέων, λιγνίνης). Το κυριότερο πλεονέκτημα είναι η μεγάλη μηχανική αντοχή της παραγόμενης χαρτομάζας στην οποία οφείλει και το όνομά της η μέθοδος kraft (η λέξη “kraft” σημαίνει στα γερμανικά και στα σουηδικά “ισχύς, δύναμη”). Μειονεκτήματα της θειικής μεθόδου, σε σύγκριση με τη θειώδη, είναι το σχετικά μεγάλο κόστος επένδυσης της μονάδας, οι μικρότερες αποδόσεις σε χαρτομάζα (συνήθως 45-50%), ο έντονα σκούρος (καστανο-πράσινος) χρωματισμός της χαρτομάζας και η ρύπανση του περιβάλλοντος με δύσοσμες αέριες ουσίες (μερκαπτάνες CH_3SH , θειαιθέρες CH_3SCH_3 , δισουλφίδια CH_3SSCH_3) που σχηματίζονται από την ένωση του HS- με προϊόντα διάσπασης της λιγνίνης. [31, 32]

3.2.4 Θειώδης μέθοδος (SULFITE PROCESS)

Η θειώδης μέθοδος αποτελούσε την κύρια μέθοδο χημικής πολτοποίησης κατά την περίοδο 1890 έως 1930 οπότε και αντικαταστάθηκε από τη θειική μέθοδο. Σήμερα η θειώδης μέθοδος έχει μικρή διάδοση, όμως συνεχίζει να εφαρμόζεται εξαιτίας της ελαστικότητάς της ως προς τις συνθήκες κατεργασίας και επειδή παράγει ανοιχτόχρωμη χαρτομάζα, η οποία λευκαίνεται ευκολότερα από τη θειική. Ορισμένες παραλλαγές της μεθόδου (ιδιαίτερα αυτές σε αλκαλικές συνθήκες) είναι δημοφιλείς και υφίστανται συνεχώς βελτιώσεις. Οι κυριότερες μονάδες παραγωγής θειώδους χαρτομάζας βρίσκονται στις ΗΠΑ, στη Σουηδία και στη Γερμανία.

Η θειώδης μέθοδος πολτοποίησης περιλαμβάνει κατεργασία άφλοιων ξυλοτεμαχιδίων με υδατικά διαλύματα θειώδους οξέος, όξινων και ουδέτερων θειωδών αλάτων του ασβεστίου, μαγνήσιου, νατρίου ή αμμωνίου σε θερμοκρασία 110-180°C και πίεση 5-8atm. Σε αυτές τις συνθήκες η λιγνίνη αντιδρά με τα HSO_3^- και σχηματίζει λιγνινοσουλφονικά οξέα ή άλατα, τα οποία σε όξινο pH υδρολύονται σε μικρότερα μοριακά τμήματα που είναι διαλυτά στο διάλυμα πολτοποίησης και απομακρύνονται από το ξύλο.

3.2.5 Μέθοδος οργανικού διαλύτη (ORGANOSOLV PROCESS)

Η συγκεκριμένη μέθοδος πολτοποίησης χρησιμοποιεί οργανικό διαλύτη για την διαλυτοποίηση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης. Η διαδικασία αναπτύχθηκε από τον Theodore Kleinert, ως μία πιο φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική της θειώδους και

θευκής μεθόδου. Θεωρείται πως το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η υψηλής ποιότητας λιγνίνης που παράγεται, η ευκολία ανάκτησης των διαλυτών μέσω απόσταξης και ο περιορισμός των οσμών που παράγονται μέσω των άλλων μεθόδων. Σήμερα υπάρχουν λίγες μόνο μονάδες πολτοποίησης ξύλου που χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο. Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμα κάποιες παραλλαγές της τεχνικής αυτής που βρίσκουν ακόμα εφαρμογή στην απομόνωση λιγνίνης. [33] Οι τεχνικές αυτές είναι:

- Η Organocell
- Η Alcell [34]
- Η CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale) [35]

3.3 Κατηγοριοποίηση λιγνίνης

Η δομή της λιγνίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του φυτού και του ξύλου από το οποίο προέρχεται, καθώς και από την κατεργασία απομόνωσής της. Η τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε στην κάθε περίπτωση αναφέρεται μετά από τα χαρακτηριστικά της λιγνίνης που εξαρτώνται από το είδος του ξύλου από το οποίο προέρχεται. Η ταξινόμησή τους περιλαμβάνει 3 κατηγορίες:

- Softwood, για την λιγνίνη που προέρχεται από γυμνόσπερμα δέντρα
- Hardwood, για την λιγνίνη που προέρχεται από αγγειόσπερμα δέντρα
- Grass Lignin, για την λιγνίνη που προέρχεται από γρασίδι (graminaceous)

Αναφέρεται ότι αγγειόσπερμα (ανθοφόρα ή ανθόφυτα), χαρακτηρίζεται μία ομάδα φυτών που περιλαμβάνει περισσότερα από 250.000 είδη και είναι τα περισσότερο διαδεδομένα φυτά. Τα σπέρματά τους αναπτύσσονται μέσα στην ωοθήκη του άνθους. Αντίθετα τα γυμνόσπερμα είναι μία ομάδα φυτών που περιλαμβάνει περίπου 1.000 είδη, και ήταν τα πρώτα φυτά που αναπαράχθηκαν με τη δημιουργία σπερμάτων. Τα περισσότερα γυμνόσπερμα είναι δέντρα που σχηματίζουν τα σπέρματά τους μέσα σε κώνους, τα σπέρματα είναι δηλαδή "γυμνά" και δεν περικλείονται σε ωοθήκη.

Συγκεντρωτικά αναφέρονται στο παρακάτω πίνακα τα συνήθη δέντρα κάθε κατηγορίας.

Πίνακας 4: Είδη Λιγνίνης και Είδη Δέντρου

	Είδος Δέντρου	Συνήθη είδη ξύλου
Softwood (Μαλακό ξύλο)	Γυμνόσπερμα	Πεύκο, Κυπαρίσσι, Έλατο
Hardwood (Σκληρό ξύλο)	Αγγειόσπερμα	Ευκάλυπτος, Ελιά, Οξιά, Δρυς, Καρυδιά, Σφένδαμος
Grass	Γρασίδι	

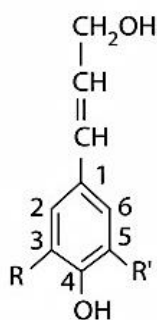
3.4 Δομή λιγνίνης

Η λιγνίνη είναι ένα άκρως διακλαδωμένο, άμορφο και τρισδιάστατο βιο-μακρομόριο με διαφορετική μορφή και σύνθεση ανάλογα με το φυτό από το οποίο προέρχεται. Είναι ένα βιο-πολυμερές μοναδικό και λειτουργικό ως κυτταρικό τοίχωμα στο φυτικό κύτταρο, εξαιτίας της ετερογένειάς του, της έλλειψης πρωταρχικής δομής και των λειτουργικών αρωματικών μονάδων. Εμφανίζει υψηλό βαθμό πολυμερισμού και άκρως υδρόφοβη συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, η λιγνίνη ορθολογικά χαρακτηρίζεται ως το προϊόν του οξειδωτικού πολυμερισμού τριών μεγάλων μονομερών φαινυλοπροπανίου, hydroxycinnamyl alcohols, γνωστά ως «*monolignols*», μονολιγνόλες. Οι μονάδες αυτές είναι οι εξής :

- Π-κουμαρική αλκοόλη (p-coumaryl alcohol)
- Κονιφερυλική αλκοόλη (Coniferyl alcohol)
- Σιναπυλική αλκοόλη (Sinapyl alcohol)

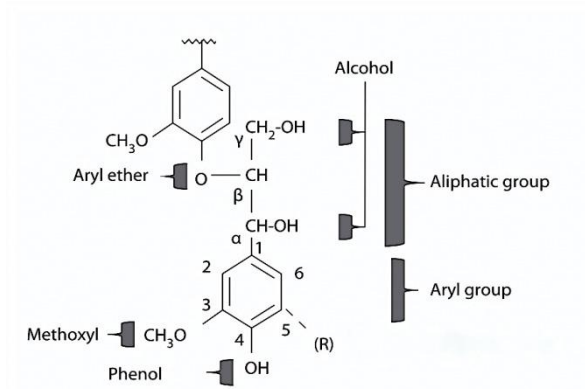
Τα τρία αυτά μονομερή της λιγνίνης συναντώνται ως οι πιο συχνά επαναλαμβανόμενες μονάδες στο δαιδαλώδες μόριο της λιγνίνης. Ωστόσο, συχνά γίνονται εμφανείς και άλλες μονάδες, σε μικρότερες βέβαια ποσότητες. Η αναλογία αυτή των μονομερών της λιγνίνης συνδέεται με την πηγή και το φυτό από το οποίο προέρχεται και αυτός είναι και ένας από τους λόγους για τους οποίους δεν έχει ακόμα χαρακτηριστεί πλήρως το μόριο της λιγνίνης. [36]

Υποκαταστάτες	Όνομα	Είδος ξύλου
$R = R' = H$	p-coumaryl alcohol	Compression wood, grasses
$R = H, R' = OCH_3$	coniferyl alcohol	Hardwoods and softwoods
$R = R' = OCH_3$	sinapyl alcohol	Hardwoods



Εικόνα 10: Δομικές Μονάδες Λιγνίνης

Το παραπάνω σχήμα περιγράφει τις κύριες λειτουργικές ομάδες και την αρίθμηση των δομικών μονάδων της λιγνίνης. Αξίζει εδώ να σημειωθεί ότι η αρίθμηση στη συγκεκριμένη περίπτωση διαφέρει για την λιγνίνη (στη πλειοψηφία της βιβλιογραφίας), σε σχέση με την αρίθμηση ενός απλού φαινολικού δακτυλίου, στον οποίο ο C-1 θα ήταν ο άνθρακας της αλκοολικής ομάδας. Εδώ η προσκόλληση της πλευρικής αλειφατικής αλυσίδας στον δακτύλιο τοποθετείται στον άνθρακα C-1 και το φαινολικό οξυγόνο στον C-4. Η υπόλοιπη αρίθμηση ακολουθεί τον κανόνα των ελαχίστων αριθμών. Για παράδειγμα, εάν υπάρχει μία μόνο μεθοξυλική ομάδα θα είναι στο C-3 (όχι C-5). Οι άνθρακες της πλευρικής αλυσίδας ορίζονται C- α, C- β, και C- γ. [36]

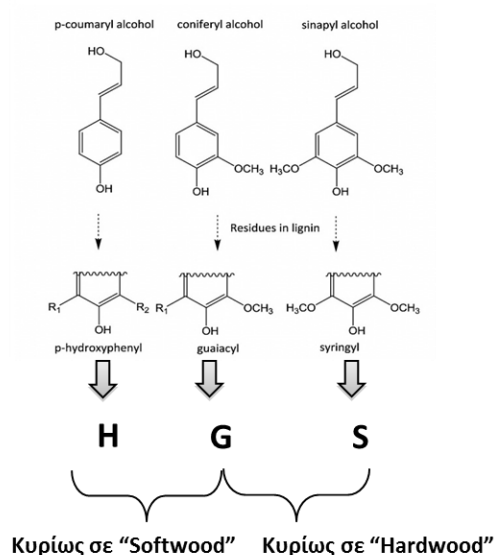


Εικόνα 11: Δραστικές Ομάδες Μονομερών [37]

Τα μονομερή της λιγνίνης συνθέτονται από φαινυλοαμίνες μέσω ειδικών για την λιγνίνη, φαινυλοπροπανοειδών, μεταβολικών αντιδράσεων, οι οποίες καταλύονται από εξειδικευμένα ένζυμα. Οι μονάδες που προκύπτουν από τα μονομερή αυτά, όταν ενσωματώνονται στο πολυμερές της λιγνίνης καλούνται:

- Guaiacyl (G),
- Syringyl (S), και
- p-Hydroxyphenyl (H)

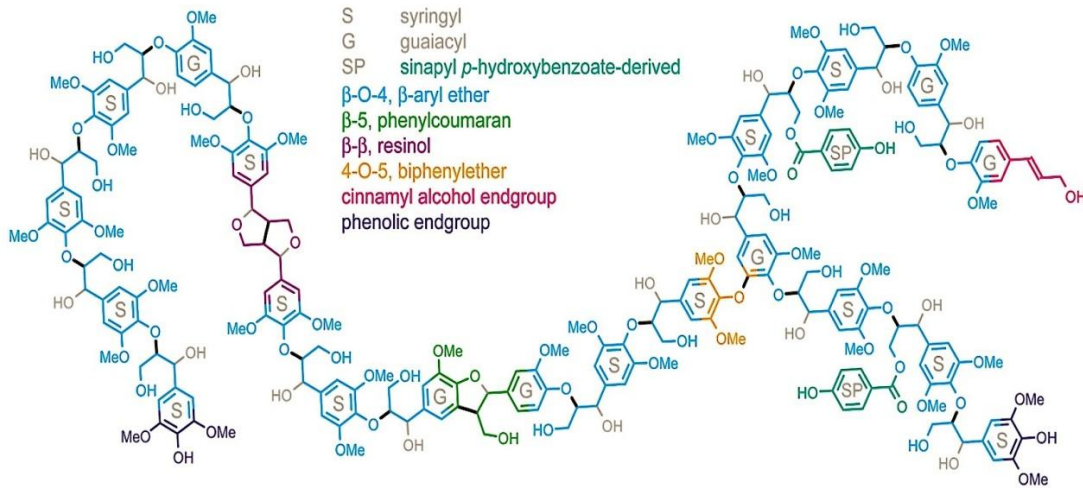
Οι G ομάδες έχουν μία αρυλ- OCH_3 ομάδα και προέρχονται από τις μονάδες κωνυφερυλικής αλκοόλης, οι S έχουν δύο αρυλ- OCH_3 ομάδες και προέρχονται από τη σιναυλική αλκοόλη ενώ τέλος οι H ομάδες, από την p-κουμαρυλική αλκοόλη και δεν έχουν καθόλου -OCH_3 ομάδες.



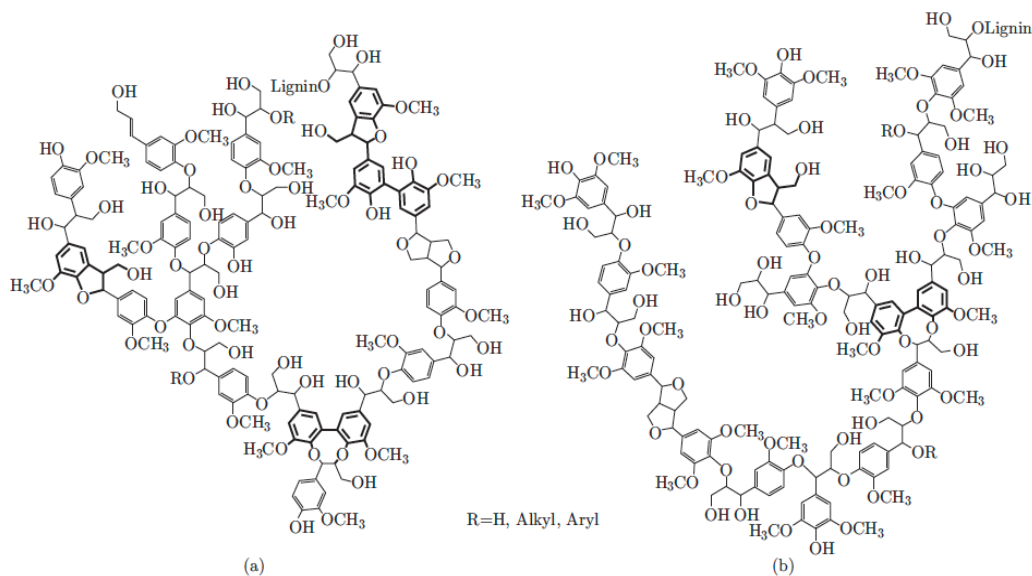
Εικόνα 12: Δομικές μονάδες και μονομερή

Στην πληθώρα των περιπτώσεων, η λιγνίνη προερχόμενη από γυμνόσπερμα φυτά περιέχει μόνο μονάδες G, με μικρό αριθμό H, ενώ εκείνη από αγγειόσπερμα φυτά αποτελείται από G

και S μονάδες. Οι H μονάδες εμφανίζονται σε υψηλότερα ποσοστά σε softwood ξύλα και σε λιγνίνη που προέρχονται από γρασιδί.



Εικόνα 13: Αναλογία δομικών μονάδων Softwood λιγνίνης



Εικόνα 14: Απεικόνιση (a) Softwood και (b) Hardwood λιγνίνης

Η δομή της “Hardwood” λιγνίνης αναμένεται να είναι πιο γραμμική από εκείνη της “Softwood”. Αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί με την αναλογία και την περιεκτικότητα σε μονάδες μονομερούς G, S και H. Όπως έχει προαναφερθεί, η hardwood λιγνίνη έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε G και S μονάδες που ευνοούν τον σχηματισμό δεσμού β-O-4, ο οποίος στη συνέχεια προσδίδει μία σχετικά πιο γραμμική δομή στο μόριο της λιγνίνης.

3.5 Ιδιότητες λιγνίνης

Η λιγνίνη αποτελεί ένα εξαιρετικά πολύπλοκο βιομόριο με εξαιρετικά ευμετάβλητη σύσταση και μη κανονικούς υποκαταστάτες, με αποτέλεσμα την δύσκολη ταξινόμηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της. Σε εφαρμογές που απαιτείται ινοποίηση της πρώτης ύλης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η θερμική συμπεριφορά της λιγνίνης.

3.5.1 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης

Η λιγνίνη συμπεριφέρεται ως άμορφο, θερμοπλαστικό πολυμερές και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g είναι σημαντικά ευμετάβλητη. Εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τις μεθόδους απομόνωσης, την σύσταση σε μονολιγνολικές μονάδες, τις φέρουσες προσμίξεις, το μοριακό βάρος, την πρότερη θερμική επεξεργασία κ.α. Έτσι συνήθως οι δύο θερμικές ιδιότητες που απασχολούν την λιγνίνη, είναι το θερμοκρασιακό εύρος της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και η θερμοκρασία αποσύνθεσης. Συνήθης μέθοδος μέτρησης είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), όπου συσχετίζεται η διαφορά ροής θερμότητας ανάμεσα στο προς μέτρηση δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς, στην βάση ενός προγράμματος αλλαγής θερμοκρασίας. Η T_g διαφόρων τύπων λιγνίνης εκτιμήθηκε αρχικά το 1963 από τον Goring [38] μεταξύ 127 και 277°C. Αργότερα οι τιμές για ακετυλιωμένη και μη λιγνίνη παρατηρήθηκε πως γενικά περιορίζονται ανάμεσα στους 100 με 150°C με αρκετές, αλλά μικρού θερμοκρασιακού μεγέθους εξαιρέσεις, σε μεγαλύτερες και μικρότερες θερμοκρασίες. Η λιγνίνη υπακούει στην εξίσωση Flory-Fox, που συσχετίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

$$T_g = T_{g,\infty} - K/M_n$$

Ως $T_{g,\infty}$ εννοείται η θεωρητικά μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, που μπορεί να επιτευχθεί, όταν το δεδομένο πολυμερές προσεγγίζει άπειρο μοριακό βάρος, ως K μια εμπειρική παράμετρος που υπολογίζεται από τον ελεύθερο όγκο του πολυμερικού υλικού και ως M_n το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Όπως φαίνεται κι από την σχέση, όσο αυξάνει το μοριακό βάρος, τόσο περισσότερο μικραίνει ο όρος K/M_n και τόσο πιο κοντά είναι η πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, στην θεωρητική μέγιστη. Επομένως, όταν η αύξηση του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς δεν οδηγεί σε διαταραχές στην βασική δομή του, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ανυψώνεται. Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται και στον ρυθμό θέρμανσης κατά τη μελέτη του φαινομένου. Γενικότερα, αυξανόμενης της ταχύτητας, οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν λιγότερο χρόνο να διευθετηθούν στον χώρο, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αποκλίσεις στην παρατηρούμενη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ως προς την λιγνίνη, η Softwood λιγνίνη, που έχει έντονη διασταυρωμένη δομή σε σύγκριση με την Hardwood, παρουσιάζει συνήθως ελαφρώς υψηλότερο T_g . Η ανεπεξέργαστη λιγνίνη παρουσιάζει γενικότερα χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από εκείνη που έχει υποστεί λειοτρίβηση ή έχουν περάσει από Kraft διεργασίες.

Επίσης, τα πολυμερή ανάλογα με την διαμόρφωσή τους και την διευθέτηση των αλύσων τους, εμφανίζουν κι άλλες θερμικές μεταβολές. Μαζί με την μετάβαση υαλώδους μετάπτωσης, πολλές φορές σε διεργασίες ανάμειξης και ινοποίησης, σημαντική είναι και η θερμοκρασία «μαλάκωσης» (Softening temperature, T_s). Πρακτικά, η μετάβαση μαλάκωσης μοιάζει αρκετά με την τήξη κρυσταλλικών πολυμερών και συνήθως η ακριβής της τιμή

καθορίζεται αυθαίρετα, ανάλογα με μια προδιαγραφή σκληρότητας, την οποία οφείλει να υπακούει το επεξεργασμένο πολυμερές. Στην βιβλιογραφία δεν απαντώνται αναφορές σχετικά με την θερμοκρασία μαλάκωσης αλλά κατά την ανάλυση DSC είναι πολλές φορές η αμέσως επόμενη θερμοκρασία που παρατηρείται μετά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Τέλος, καθώς η λιγνίνη είναι άμορφο πολυμερές με υψηλό βαθμό διασταυρώσεων, δεν τήκεται, αλλά αντίθετα αποσυντίθεται από την στερεή κατάσταση. Αυτή η θερμοκρασία συνήθως υπολογίζεται μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermal gravimetric analysis, TGA) και τις περισσότερες φορές λαμβάνεται ίση με εκείνη που αντιστοιχεί στο 95% της απώλειας του υλικού.

3.5.2 Μοριακό Βάρος

Όσον αφορά το μοριακό βάρος της λιγνίνης, αυτό επίσης ποικίλει, κυρίως ανάλογα με το φυτό προέλευσης αλλά και με τον τρόπο επεξεργασίας και απομόνωσης της. Γενικότερα, φαίνεται πως η λιγνίνη προερχόμενη από λειοτρίβηση έχει χαμηλότερο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος από την αντίστοιχη λιγνίνη που απομονώνεται από διεργασίες ενζυματικής οξείδωσης.[39] Λόγω της ανομοιογένειας των μηκών των λιγνινικών αλυσίδων, απαιτείται η χρήση μέσων μοριακών βαρών, κατά τους γνωστούς ορισμούς του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό και του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$
$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Ο αριθμός i αντιπροσωπεύει τον αριθμό των διαφορετικών μοριακών βαρών ανά πολυμερικό δείγμα και ο N τον συνολικό αριθμό των mol λιγνίνης με μοριακή μάζα M . Αυτά τα νούμερα προσδιορίζονται στη χημεία πολυμερών με διάφορες τεχνικές όπως ισορροπία καταβύθισης, σκέδαση φωτός, προσδιορισμό ακραίων ομάδων, ωσμομετρία, ανύψωση σημείου ζέσεως/ταπείνωση σημείου τήξεως. Γενικότερα, τέτοιοι προσδιορισμοί απαιτούν συνήθως την προδιάλυση του πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη, συνθήκη που δεν εκπληρώνεται εύκολα από έντονα διακλαδιζόμενα πολυμερή όπως η λιγνίνη. Σε αυτήν, αλλά και άλλες παρόμοιας φύσεως περιπτώσεις, είτε παρασκευάζονται αρκετά αραιά διαλύματα (0,1-1%) [40] είτε επιστρατεύονται συμπληρωματικές μέθοδοι, που πολλές φορές και οι ίδιες αποτελούν αντικείμενο έρευνας, όπως φασματοσκοπία μάζας, ωσμομετρία τάσης ατμών (vapor pressure osmometry, VPO), υπερφιλτράρισμα (ultrafiltration) και χρωματογραφία μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC). Η τελευταία μέθοδος, επίσης γνωστή ως χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (size exclusion chromatography, SEC) χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια, λόγω των μικρών απαιτούμενων δειγμάτων, τους μικρούς χρόνους επεξεργασίας και το μεγάλο εύρος αντίχενωσης. Αποδίδουν και το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και κατά βάρος διαφόρων τύπων λιγνίνης (wood milled, steam-exploded, organosolv, kraft) σε αντίθεση με άλλες μεθόδους που συνήθως αποδίδουν μόνο τον έναν από τους δύο αριθμούς χαρακτηρισμού του μοριακού βάρους πολυμερών.

Επίσης, κατά τη μελέτη μοριακών βαρών της λιγνίνης χρησιμοποιείται ο δείκτης διασποράς των μοριακών βαρών στο δείγμα, ο λεγόμενος συντελεστής πολυδιασποράς (polydispersity index, D):

$$D = \frac{M_w}{M_n}$$

Ο συντελεστής πολυδιασποράς είναι πρακτικά ένα μέτρο εκτίμησης της καμπύλης κατανομής μοριακών βαρών και όσο απομακρύνεται από την μονάδα, τόσο πιο ανομοιογενές είναι το αντίστοιχο πολυμερές. Αυτό το μέγεθος είναι σημαντικό στις διεργασίες ινοποίησης όπου εμπλέκεται η λιγνίνη, καθώς στενότερη κατανομή μοριακών βαρών επιτρέπει καλύτερο έλεγχο στο εύρος της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Πίνακας 5: Δείκτες πολυδιασποράς και μέσου μοριακού βάρους διαφορετικών τύπων λιγνίνης [41]

Βιομάζα	M_n ($g \times mol^{-1}$)	M_w ($g \times mol^{-1}$)	D
Έλατο Νορβηγίας	6,400	23,500	3.7
Αμερικάνικο έλατο	2,500	7,400	3.0
ερυθρόδεντρο	2,400	5,900	2.5
E. globulus	2,600	6,700	2.6
Πεύκο	4,700	14,900	3.2
Μπαμπού	5,410	12,090	2.23
Miscanthus	8,300	13,700	1.65

Η λιγνίνη που προέρχονται από την Kraft διεργασία των βιομηχανιών χάρτου, τείνουν να παρουσιάζουν αρκετά χαμηλά μοριακά βάρη, μιας και η διαδικασία καταστρέφει τη δομή της λιγνίνης, λόγω της κατεργασίας τους με υδροξείδιο του νατρίου και θειούχου νατρίου. Αυτό μπορεί να αποβεί εξαιρετικά ευνοϊκό ως προς την μείωση του συντελεστή πολυδιασποράς αλλά και των μοριακών βαρών τους, όπως φαίνεται και παρακάτω.

Πίνακας 6: Τα μεγέθη M_n , M_w και της SKL και HKL όπως προκύπτουν από τη χρωματογραφία [41]

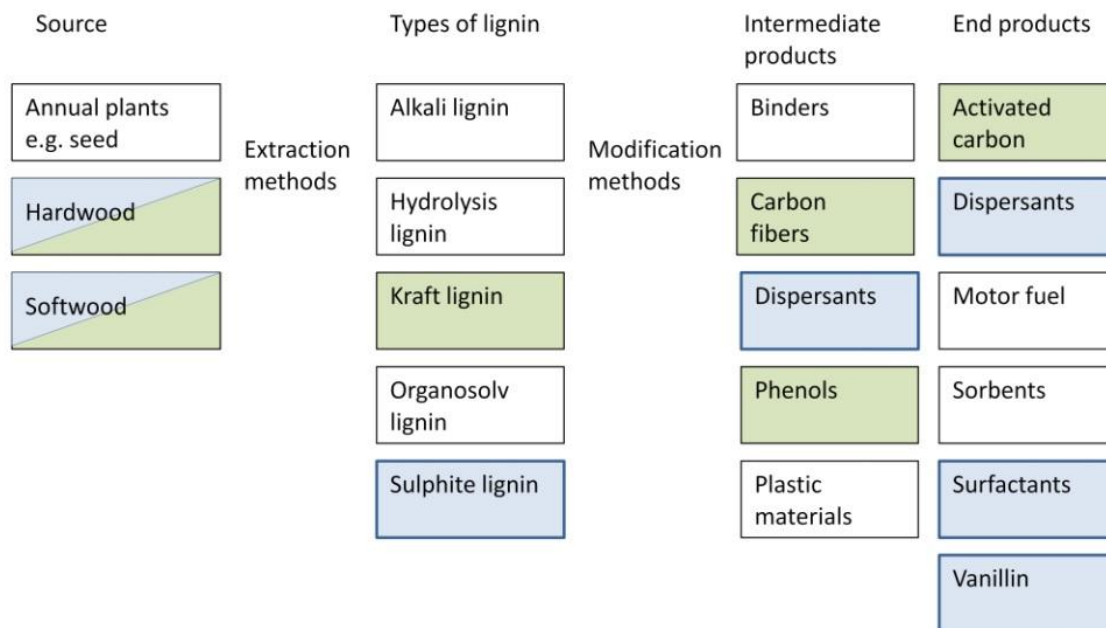
Δείγμα/απομόνωση	M_n	M_w	D
Έλατο + Πεύκο ^a	1000	4500	4.5
Έλατο + Πεύκο ^a (κοκκομετρίας 5,000Da)	490	1700	3.5
Έλατο + Πεύκο ^a (κοκκομετρίας 15,000 Da)	580	2900	3.9
Softwood Kraft Lignin ^b (Indulin AT)	1600	6500	4.1

Softwood Kraft Lignin ^c (Indulin AT)	1700	8000	4.7
Curan ^d 100	1300	9900	7.6
Curan ^e 100	2000	11000	5.5
Hardwood Kraft Lignin ^b PC-1369	1000	3300	3.3
Hardwood Kraft Lignin ^c PC-1369	1000	3900	3.9
Σημύδα	7523	19650	2.7
Ευκάλυπτος ^a	530	2300	4.3
Ευκάλυπτος ^a (κοκκομετρίας 5,000 Da)	440	1300	3.0
^a Lignoboost, ^b ακετικός ανυδρίτης σε πυριδίνη, ^c ακετικό βρομίδιο σε ακετικό οξύ, ^d DMSO/H ₂ O/LiBr, ^e DMAc/LiCl			

3.6 Σύγχρονη παραγωγή

Όπως αναλύθηκε και παραπάνω, η λιγνίνη αποτελεί ένα άφθονο μεν, αλλά εξαιρετικά σύνθετο και εν πολλοίς αχαρτογράφητο βιοπολυμερές. Στην βιομηχανία, συναντάται κυρίως ως παραπροϊόν της ξυλείας.

Τα τρία βασικά δομικά υλικά του ξύλου είναι η κυτταρίνη, οι διάφορες ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Η κυτταρίνη είναι γραμμική και κατ' επέκταση εξαιρετικά βολική προς επεξεργασία. Κυρίως χρησιμοποιείται για την παραγωγή χαρτιού αλλά και την μετατροπή της σε άλλα C5 και C6 σάκχαρα. Σημαντική προοπτική είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων μέσω διεργασιών ζύμωσης κυτταρίνης, όπου παράγονται πολλών ειδών χημικά και καύσιμα, όπως υδρογόνο, αιθανόλη, βουτανόλη και ακετόνη. Αντίθετα η λιγνίνη θεωρούταν διαχρονικά προϊόν χαμηλής οικονομικής σημασίας. Υπολογίζεται πως από το σύνολο της λιγνίνης που παράγεται από την χαρτοβιομηχανία, μόνο ένα 2% χρησιμοποιείται εμπορικά για προϊόντα μικρής αξίας ενώ η υπόλοιπη ως καύσιμο, χαμηλής θερμογόνου δύναμης. Ενώ προωθείται και προβλέπεται συνεχόμενη αύξηση των βιοανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών, υπολογίζεται πως η συνολική ελεύθερη λιγνίνη στο περιβάλλον ξεπερνά τους 300 δισεκατομμύρια τόνους και μάλιστα αυξάνεται περίπου 20 δισεκατομμύρια τόνους το χρόνο.



Εικόνα 15: Μελλοντική χρήση λιγνίνης σε υψηλής αξίας προϊόντα [42]

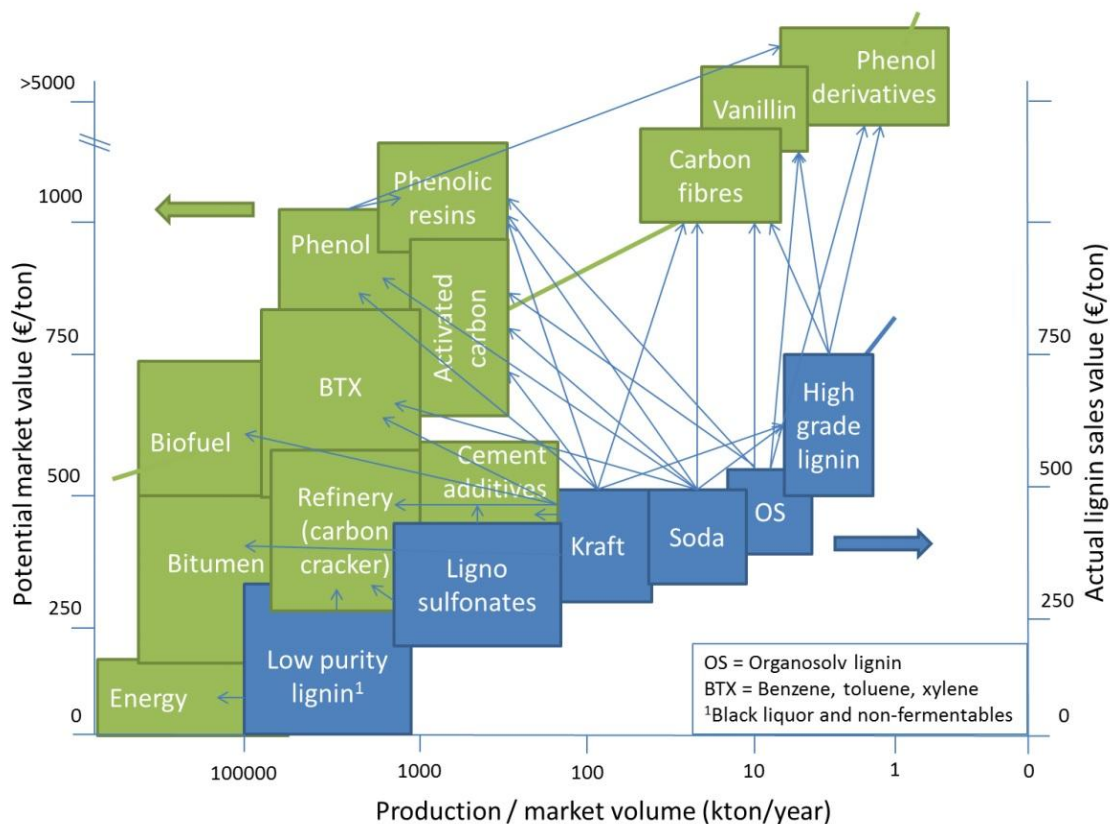
3.7 Διεθνής αγορά λιγνίνης

Ακριβώς επειδή η αξιοποίηση της λιγνίνης, βρίσκεται ακόμη σε αρκετά πρώιμο στάδιο, λίγες βιομηχανίες ανά τον κόσμο ασχολούνται με την αναγκαία, επεξεργασία της. Λιγνίνη που έχει υποστεί τυπικό διαχωρισμό και καθαρισμό μέσω της Kraft διεργασίας, κατά την οποία διαχωρίζεται από κυτταρινικά υπολείμματα μέσω εκπλύσεων με βάσεις, αποτελούν μόλις το 0,2% της εκχυλισμένης λιγνίνης στην αγορά και πρακτικά ενεργά στον τομέα, δραστηριοποιείται η Mead-Westvaco (Η.Π.Α.) ενώ τα τελευταία δύο χρόνια η Domtar

(Η.Π.Α.), καθώς και πολύ μικρές πιλοτικές εγκαταστάσεις ανά τον κόσμο. Άλλοι τύποι ποιοτικότερων τύπων λινγίνης (Organosolv, Hydrolysis lignins, Steam explosion, Or86) παράγονται μόνο πιλοτικά από διάφορες καινοτομίες και ενδεικτικά αναφέρονται οι Lignol, Abengoa, ENEA, Inbicon, Chemtex, Dechema, CIMV. Μέχρι το 2020, αναμένεται πως η ποσότητα εμπορικής λινγίνης που θα κυκλοφορεί στην αγορά να φτάσει τους 4-5 τόνους, ενώ έως το 2030 τους 12 τόνους.

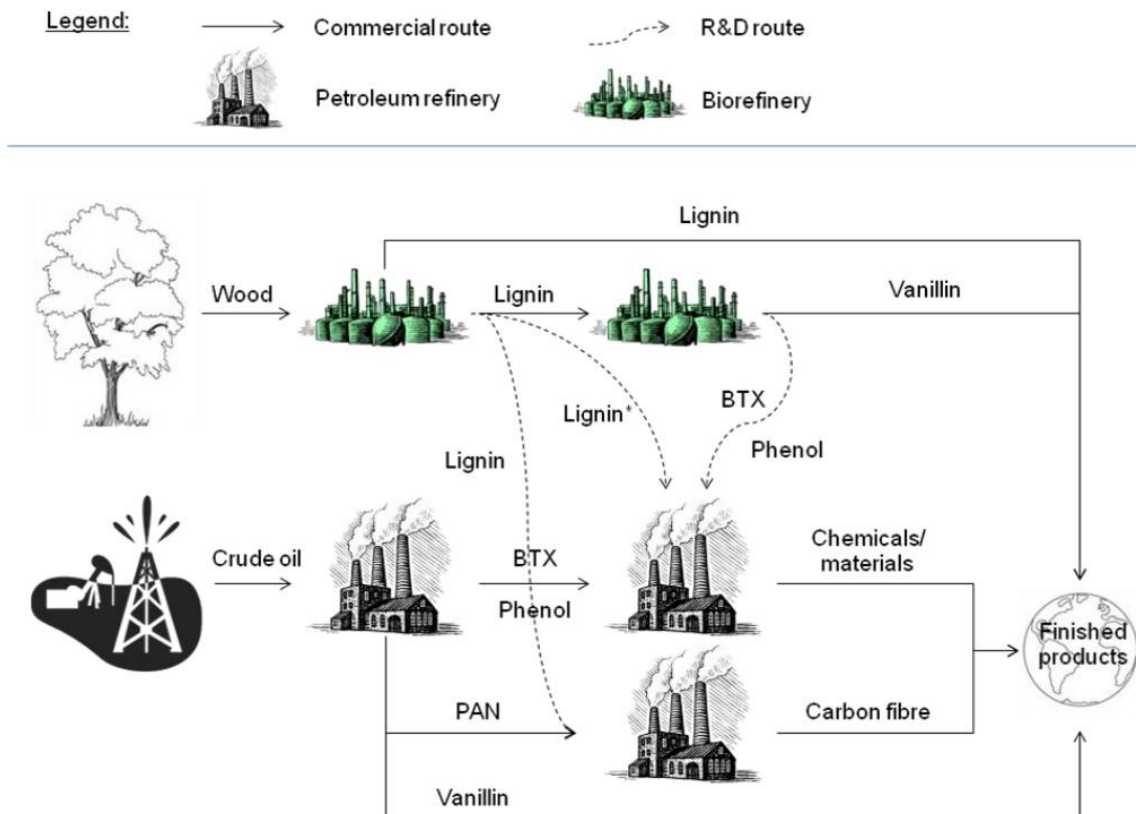
Σημαντική είναι επίσης η εφαρμογή για την οποία προορίζεται η κάθε λινγίνη, καθώς βάση αυτής θα καθοριστεί ο τρόπος και ο βαθμός μορφοποίησης και επεξεργασίας της. Προς το παρόν οι περισσότερες πιθανές εφαρμογές είναι θεωρητικές και αποτελούν αντικείμενο συνεχούς έρευνας.

Πίνακας 7. Παραγωγή λινγίνης έναντι αξιοποίησής της [43]



Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η δυνατότητα αποπολυμερισμού της λινγίνης και της συνεπακόλουθης αξιοποίησης των αρωματικών δακτυλίων της σε εφαρμογές παραγωγής χημικών αντιδραστηρίων. Το πρόβλημα εστιάζεται στην παραγωγή πολλών μη επιθυμητών παραπροϊόντων και στη πολύ χαμηλή απόδοση της λινγίνης, τουλάχιστον στις συνήθεις της μορφές. Παράλληλα, ανοιχτό είναι και το πεδίο των βιοκαυσίμων, με τις τρέχουσες περιβαλλοντικές οδηγίες να επιβάλλουν την σταδιακή απεξάρτηση των βιομηχανικών χωρών από τα καύσιμα και τις πρώτες ύλες της πετρελαιοβιομηχανίας. Ήδη μια αρκετά προηγμένη χρήση λινγίνης στην βιομηχανία είναι η χρήση BioLignin της CIMV ως υποκατάστατο φαινολών σε συγκεκριμένες πετροχημικές διεργασίες διυλιστηρίων [44]. Τέτοιες εφαρμογές θεωρούνται αναγκαίες από την οικονομική αγορά, προκειμένου να ενισχυθεί η

χρηματοδότηση σε βιοδιυλιστήρια, τα οποία τα τελευταία χρόνια παρατηρείται σημαντική πτώση τόσο στις μετοχές τους, όσο και σε διαθέσιμα κεφάλαια.



* High-grade lignin as polymer, used as a replacement for phenol

Εικόνα 16: Επιλεγμένες ροές παραγωγής ξύλου και πετρελαίου που περιλαμβάνουν λιγνίνη [44]

Μαζί με την παραγωγή αρωματικών ενώσεων όπως η βανιλίνη, η φαινόλη και το τρίπτυχο BTX (Βενζόλιο, τολουόλιο, χυλόλιο), στις υψηλής αξίας εφαρμογές συγκαταλέγονται οι ίνες άνθρακα. Το 2011 οι παγκόσμιες απαιτήσεις σε ίνες άνθρακα ήταν 46000 τόνοι και έως το 2020 αναμένεται να φτάσουν τους 140000 τόνους. Τα αντίστοιχα νούμερα σε πωλήσεις αναμένεται στα ίδια διαστήματα να αυξηθούν από 1,6 δισεκατομμύρια στα 4,5 δισεκατομμύρια. Μέχρι σήμερα, το κύριο πρόδρομο υλικό στην διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα, είναι το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Το κύριο μειονέκτημα που παρουσιάζουν οι ίνες άνθρακα από PAN είναι η υψηλή τιμή της πρόδρομης ένωσης, καθώς αποτελεί προϊόν της πετρελαιοβιομηχανίας. Η λιγνίνη θα μπορούσε να είναι ικανή πρόδρομη ένωση λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα (περίπου 60%) καθώς και των φαινυλοπροπανοειδών ομάδων. Παρ' όλα αυτά παρουσιάζει και εξαιρετικές δυσκολίες στον χειρισμό, όπως την πεπλεγμένη δομή της, την δυσκολία στην ινοποίηση και τις πολλές προσμίξεις που παρουσιάζει.

Οι Frost & Sullivan, το 2010, εκτίμησαν πως το δυναμικό της αγοράς των υψηλής αξίας προϊόντων από λιγνίνη θα ξεπεράσει τα 120 δισεκατομμύρια δολάρια και οι ρυθμοί αύξησής του ποσού αυτού θα ξεπεράσουν τον ρυθμό αύξησης του παγκόσμιου Α.Ε.Π. Έως και το 2020, με τις τότε προβλέψεις, θα μπορούσε να φτάσει τα 208 δισεκατομμύρια δολάρια.

Πίνακας 8:Αγορά παράγωγων προϊόντων λιγνίνης, 2010 [44-46]

Προϊόν	Εμπορική ημερομηνία	Μέγεθος αγοράς (MTon)	Τιμή αγοράς (\$/Ton)	Αξία αγοράς (B\$)	Σ.Ε.Ρ.Α.* 2010-2020 (%)
BTX*	2020-2025	102	1,200.00	122	+4.4
Φαινόλη	2015	8	1,500.00	9.6	+3.9
Βανιλίνη	εμπορική από 1933	0.016	600,000.00	0.1	+4
Τνες άνθρακα	2020-2025	0.046	34,800.00	1.6	+13
Σύνολο				133.3	+4.5
Παγκόσμιο (Α.Ε.Π.*)					+4.2
*BTX (Βενζόλιο, τολουόλιο, χυλόλιο), Α.Ε.Π. (Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν), Σ.Ε.Ρ.Α. (Σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (compound annual growth rate - CAGR)					

4 Οικονομοτεχνική μελέτη πρώτων υλών ινών άνθρακα

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της εισόδου των ινών άνθρακα στην αγορά είναι ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας. Ο σχεδιασμός με σκοπό τη μείωση του βάρους, αποτελεί ουσιώδες μέρος της στρατηγικής αυτοκινητοβιομηχανιών (όπως η Volkswagen), έτσι ώστε να μειωθούν οι εκπομπές CO₂. Η χρήση των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα (CFRP), προσφέρει μια πολύ καλή προοπτική κατασκευών μικρού βάρους σε σύγκριση με το αλουμίνιο, επιτρέποντας μείωση του βάρους, εφόσον προσαρμοστούν CFRP (μονής κατεύθυνσης) σε ποσοστό έως και 60% των ανταλλακτικών του αυτοκινήτου. Σήμερα η χρήση των CFRP είναι περιορισμένη σε μοντέλα μαζικής παραγωγής, λόγω της υψηλής τιμής των ανθρακονημάτων (CFs) με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Η μισή τιμή των ινών άνθρακα οφείλεται στο κόστος της πρώτης ύλης (PAN). Η λιγνίνη ως εναλλακτική πρώτη ύλη μειώνει το κόστος των CFRP, καθώς και τις εκπομπές σε CO₂ κατά τη διάρκεια της παραγωγής των ινών άνθρακα. Το γεγονός αυτό είναι σημαντικό καθώς μπορεί να καταστήσει τις CFs ως υλικό γενικής χρήσης συμπεριλαμβανομένης και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Κρίσιμα ζητήματα αποτελούν η εξέταση και ποσοτικοποίηση της λιγνίνης ως εναλλακτική πρώτη ύλη, τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών παραγωγής, το χαρακτηρισμό και την ποσοτικοποίηση των ιδιοτήτων των παραγόμενων ινών άνθρακα και μια τελική οικονομική αποδοτικότητα καθώς και ανάλυση βιωσιμότητας. Επιπλέον η δυνατότητα και η καταλληλότητα για μεγάλου όγκου παραγωγή είναι κύρια ζητήματα για την επιτυχημένη υλοποίηση των παραπάνω σε μικρού βάρους εφαρμογές.

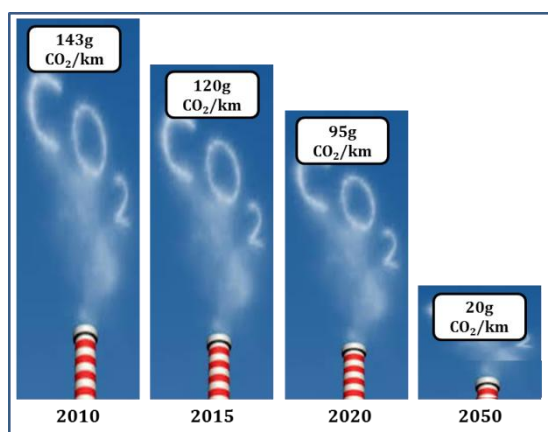
Η εκτιμώμενη τιμή για ίνα λιγνίνης η οποία προέρχεται από ινοποίηση τήγματος κυμαίνεται στα 1.52\$/kg και θεωρητικά υπάρχει δυνατότητα να μειωθεί στα 1.1\$/kg. Αυτή η τιμή είναι χαμηλή εν συγκρίσει με αυτή των υπόλοιπων πύδρομων πρώτων υλών όπως το πολυακρυλονιτρίλιο (4.4-13.2\$/kg), το πολυακρυλονιτρίλιο προερχόμενο από ινοποίηση τήγματος (6.3\$/kg) και την πολυολεφίνη (1.57-2.36\$/kg). Βέβαια, το κόστος των πύδρομων

πρώτων υλών την καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και η τιμή του πετρελαίου εφόσον αυτές εξαρτώνται από αυτό (PAN, πολυολεφίνες). Ο πίνακας που ακολουθεί απεικονίζει την τιμή και το κόστος παραγωγής ανά πρώτη ύλη.

Πίνακας 9: Κόστος παραγωγής ανά πρώτη ύλη [47, 48]

Υλικό	Κόστος Πρώτης ύλης (US \$/kg)	Κόστος Παραγωγής (US \$/kg)	Συνολικό κόστος (US \$/kg)
Λιγνίνη	1.52	6.27	7.79
Πολυολεφίνη	1.57-2.36	-	-
Ίνες PAN	6.3	17.4	23.7
Ύφασμα PAN	4.4-13.2	12.25-25.4	16.65-38.6
Συμβατικό PAN	11.1	25.15	36.26

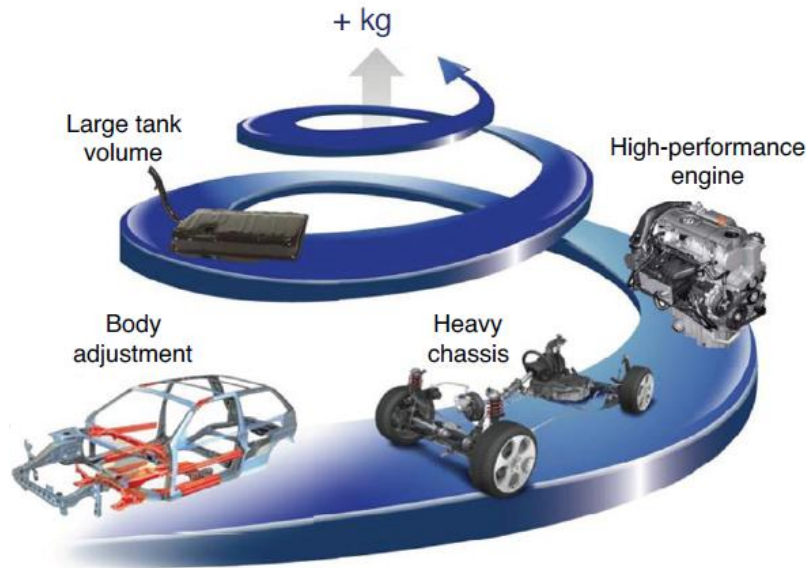
Νέα πρότυπα που αφορούν τις εκπομπές συγκεκριμένα για την αυτοκινητοβιομηχανία, αποτελούν πρόκληση για το επόμενο χρόνια. Ο μέσος όρος των εκπομπών των αυτοκινήτων Volkswagen ήταν 130g CO₂ /km για το έτος 2012. Παρόλα αυτά, τα γερμανικά πρότυπα υποδεικνύουν πως απαιτείται μείωση των εκπομπών CO₂ τα επόμενα χρόνια.



Εικόνα 17: Πρότυπα εκπομπών CO₂ στη Γερμανία ανά αυτοκίνητο

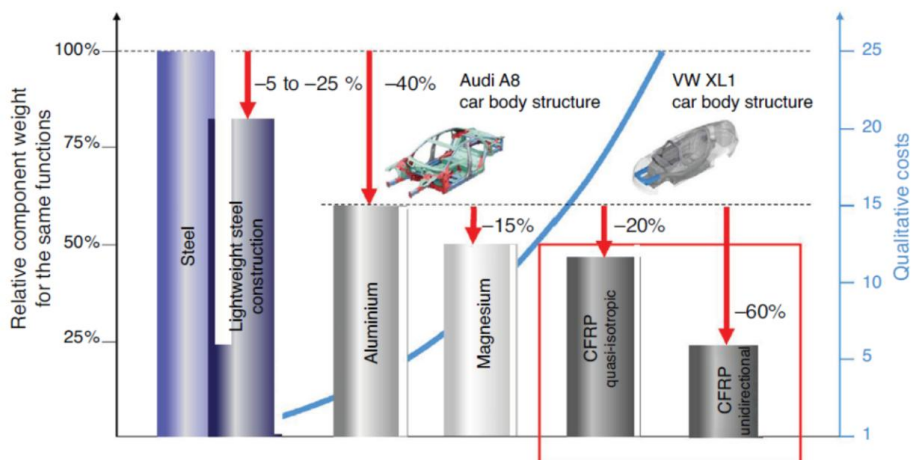
Τα όρια των εκπομπών έχουν ήδη οριστεί για το έτος 2020 από τις πολιτικές ηγεσίες στα 95g CO₂/km στην Ευρώπη, στα 114g CO₂/km στις ΗΠΑ και στα 113g CO₂/km στην Ιαπωνία [49-51]. Είναι σαφές ότι αυτά τα πρότυπα εκπομπών CO₂ δεν μπορούν να επιτευχθούν μόνο με τη βελτίωση των κινητήρων. Άλλοι παράγοντες που δρουν θετικά προς την κατεύθυνση αυτή είναι η βελτίωση της αεροδυναμικής (συντελεστής Cd) και η μείωση του βάρους. Ένας από τους καθοριστικούς παράγοντες για την επίτευξη των στόχων είναι η μείωση του βάρους του οχήματος. Όμως, το βάρος των οχημάτων τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί διότι έχουν επιβληθεί νέα πρότυπα ασφαλείας, καλύτερη ποιότητα και άνεση στο εσωτερικό. Κάθε γενιά

αυτοκινήτου έχει πιο βαρύ και ενισχυμένο σασί το οποίο απαιτεί πιο στιβαρό και δυνατό κινητήρα με μεγαλύτερη κατανάλωση και πιο μεγάλο ντεπόζιτο. Αυτή η συνεχιζόμενη αλυσίδα οδηγεί στην αρχή του σπειροειδούς βάρους όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. [52]



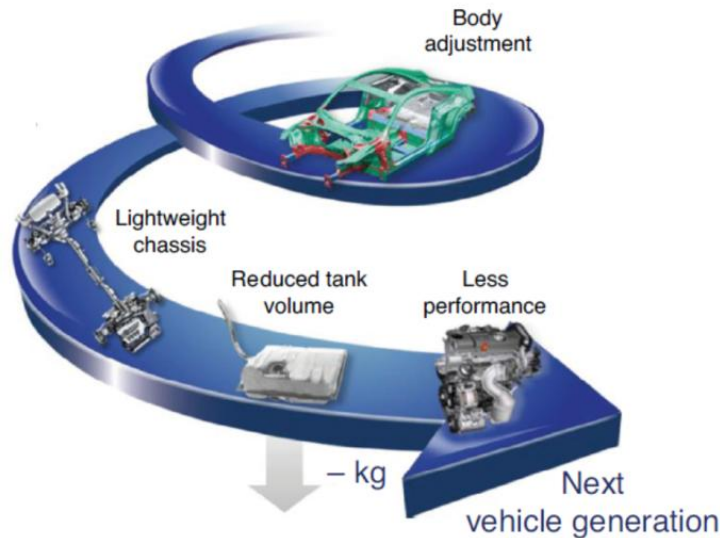
Εικόνα 18: Αρχή του σπειροειδούς βάρους

Οι ελαφριές κατασκευές είναι το βασικό κλειδί για την επίτευξη των πρότυπων εκπομπών για το έτος 2020. Ωστόσο μια μείωση του βάρους της τάξης του 50% ή και περισσότερο σε κάποια εξαρτήματα του οχήματος θα είναι αναγκαία για την επίτευξη των στόχων των νέων προτύπων. Αυτές οι σημαντικές μειώσεις όσο αφορά το βάρος δεν είναι δυνατό να επιτευχθούν με σχέδια βασισμένα στο χάλυβα (VW Golf) ή το αλουμίνιο (Audi A8). [52] Η εικόνα 19 απεικονίζει τη δυνατότητα που έχουν οι ελαφριές κατασκευές από σύνθετα με ενίσχυση ινών άνθρακα σε δομικές εφαρμογές με τους αντίστοιχους συντελεστές κόστους, τα οποία θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν εξάρτημα από χάλυβα.



Εικόνα 19: Δυνατότητα αντικατάστασης ελαφριών υλικών κατασκευών

Μια πιθανή λύση στην πρόκληση της μείωσης του βάρους είναι τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών άνθρακα (CFRP). Τα υλικά αυτά μπορούν να μειώσουν έως και 60% το συνολικό βάρος διατηρώντας τη λειτουργικότητα στα ίδια επίπεδα.[53] Η αντιστροφή του σπειροειδούς βάρους είναι τελικά αναγκαία ώστε να επιτευχθούν οι μελλοντικοί στόχοι. Ο τρόπος με τον οποίο θα μπορούσε να λειτουργήσει η αντιστροφή του σπειροειδούς φαίνεται στην εικόνα 20. [52] Πιο ελαφρύ πλαίσιο πλέον οδηγεί σε μείωση του βάρους του κινητήρα και του ντεπόζιτου (εικόνα 20).



Εικόνα 20: Αντίστροφο της αρχής του σπειροειδούς βάρους

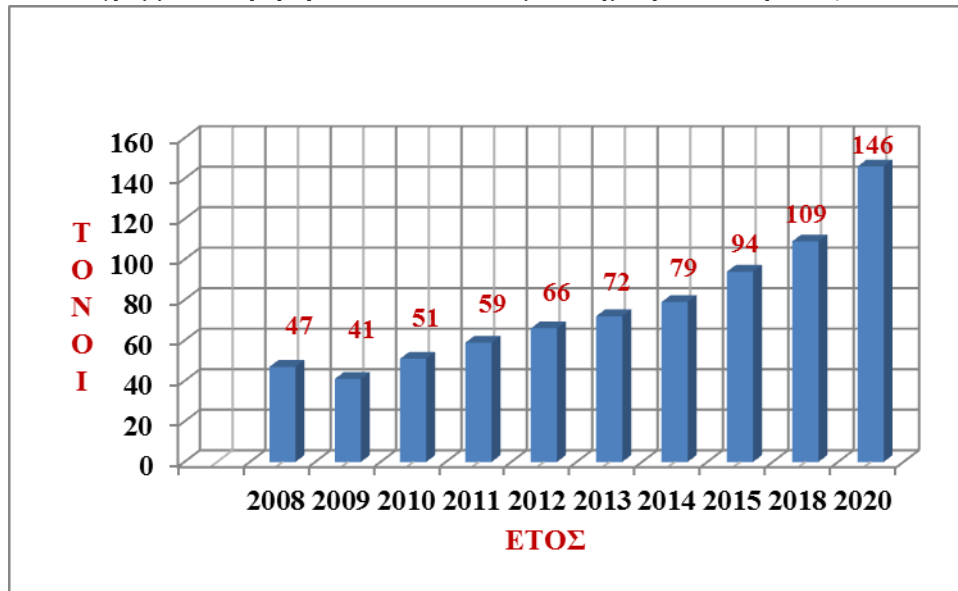
Για τους καταναλωτές της αυτοκινητοβιομηχανίας η μείωση του βάρους έχει μεγάλα οφέλη. Η κατανάλωση μειώνεται, αυξάνεται η αυτονομία καθώς και η καλύτερη οδηγική συμπεριφορά του οχήματος αποτελούν τα κύρια πλεονεκτήματα από τη χρήση των σύνθετων με ίνες άνθρακα. Μια μείωση του βάρους του αυτοκινήτου κατά 100kg, έχει ως συνέπεια τη μείωση της κατανάλωσης κατά 0.3L/100km(για το μέσο κινητήρα) ή επιπλέον αυτονομία 100km για ηλεκτροκινητήρα. [54, 55]

Όσο αφορά τις ίνες άνθρακα μικρού και μεσαίου μέτρου ελαστικότητας, η τιμή τους κυμαίνεται στα 40\$/kg. Βέβαια, το κόστος αυτό δεν είναι αντικειμενικό καθώς το τελικό προϊόν που χρησιμοποιείται είναι το σύνθετο ρητίνης-ίνης άνθρακα, οπότε η τιμή του στην περίπτωση αυτή κυμαίνεται στα 95\$/kg. Τα ανταγωνιστικά υλικά που χρησιμοποιούνται προς το παρόν από την αυτοκινητοβιομηχανία είναι ο χάλυβας και το αλουμίνιο, των οποίων το κόστος κυμαίνεται στα 4\$/kg και 9.5\$/kg αντίστοιχα. Σύμφωνα με εκτιμήσεις του Oak Ridge National Laboratory, η ιδανική τιμή για το σύνθετο υλικό με ενίσχυση ινών άνθρακα είναι 11\$/kg. Επίσης, η αντοχή του σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας πρέπει να είναι της τάξης των 1.72GPa και 172GPa, αντίστοιχα. Η λιγνίνη ως πρόδρομη ένωση ινών άνθρακα φαίνεται να μπορεί να πραγματοποιήσει τους στόχους αυτούς, δεδομένου βέβαια ότι θα συνεχιστεί η έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή.

Τα προαναφερθέντα στοιχεία θα έχουν μεγάλη επίπτωση και στην αγορά των σύνθετων υλικών. Ήδη ο τομέας αυτός φαίνεται να παρουσιάζει αύξηση των πωλήσεων κάθε χρόνο. Το

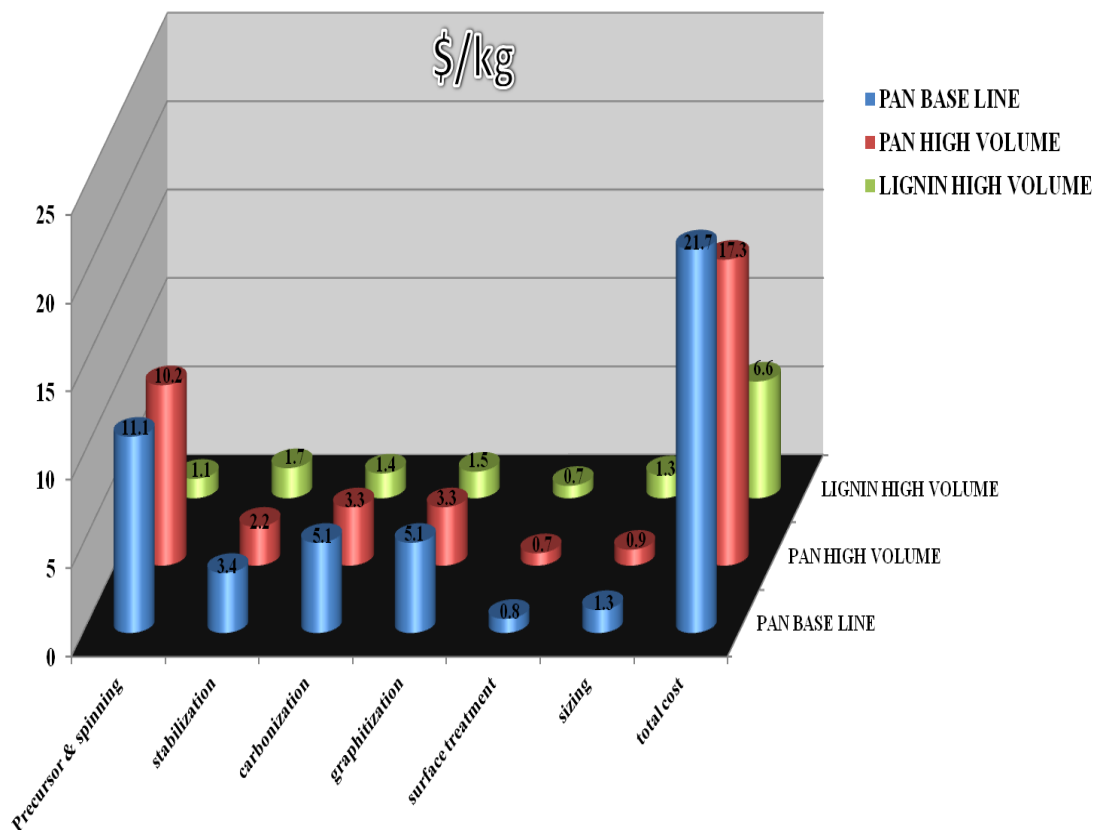
έτος 2013 η ζήτηση για υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα κυμάνθηκε στους 72,000 τόνους, παρουσιάζοντας αύξηση σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά κατά 9.1%. Οι οικονομικοί αναλυτές προβλέπουν σταθερή αύξηση στη ζήτηση των υλικών αυτών με ρυθμό 10.6% ανά έτος μέχρι και το 2020.

Διάγραμμα 2: Ζήτηση σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα (CFRP)



Ωστόσο, τα προαναφερθέντα οφέλη περιορίζονται λόγω του αυξημένου κόστους παραγωγής των ινών άνθρακα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σήμερα η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον είναι το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Συγκρίνοντας το κόστος μεταξύ PAN και λιγνίνης η μεγάλη διαφορά μεταξύ τους προκύπτει από το κόστος των πρώτων υλών καθώς και από τη διαδικασία ινοποίησης. Οι διεργασία της υγρής ινοποίησης παρουσιάζει αυξημένο κόστος, λόγω της χρήσης διαλυτών καθώς και της μικρής ταχύτητας επεξεργασίας σε σχέση με την ινοποίηση τήγματος. Στον παρακάτω πίνακα παραθέτονται τα κόστη ανάλογα τη διεργασία που αφορούν το PAN και τη λιγνίνη. [56]

Διάγραμμα 3: Κόστος υλικού ανά διεργασία [47, 48, 57, 58]



Οι εναλλακτικές πρόδρομες πρώτες ύλες με τις πιο καλές προοπτικές για την αυτοκινητοβιομηχανία είναι το πολυαιθυλένιο και η λιγνίνη. Αν η λιγνίνη συγκριθεί με το PAN σαν πρόδρομη πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών άνθρακα, τότε υπάρχει δυνατότητα για μια μείωση του κόστους παραγωγής της τάξης του 50% και παραπάνω [56]. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο ο όμιλος Volkswagen έχει στραφεί στην έρευνα ινών άνθρακα από λιγνίνη. Η λιγνίνη που προέρχεται από σκληρή ξυλεία είναι ένα από τα παραπροϊόντα της χαρτοβιομηχανίας και είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και χαμηλή τιμή. Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελκυστική εναλλακτική λύση για παραγωγή χαμηλότερου κόστους ινών άνθρακα που βασίζονται σε βιώσιμες και ανανεώσιμες πηγές.

Αξίζουν επίσης να αναφερθούν τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση της λιγνίνης ως πρόδρομη ένωση ινών άνθρακα. Η διαδικασία παραγωγής ινών λιγνίνης με τη μέθοδο ινοποίησης από τήγμα παρουσιάζει αρκετά οικονομικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την υγρή ινοποίηση που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών PAN. Η ενέργεια ανά κιλό που απαιτείται για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι $\approx 704\text{MJ}$ για το PAN, ενώ αρκετά μικρότερη για τη λιγνίνη ($\approx 554\text{MJ}$). Επιπροσθέτως, οι εκπομπές CO_2/kg ινών άνθρακα της λιγνίνης είναι μειωμένες ($\approx 24\text{kg}$) όταν για το PAN εκπέμπονται $\approx 31\text{kg}$. Βασικοί δείκτες για την υιοθέτηση της παραγωγής ινών από τη βιομηχανία παραγωγής ινών άνθρακα, αποτελούν το μήκος παραγωγής, (επηρεάζει το κόστος εγκατάστασης της), την ταχύτητα παραγωγής της πρόδρομης ίνας και την ταχύτητα παραγωγής της τελικής ίνας άνθρακα, με ινοποίηση από τήγμα της λιγνίνης να υπερτερεί. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά

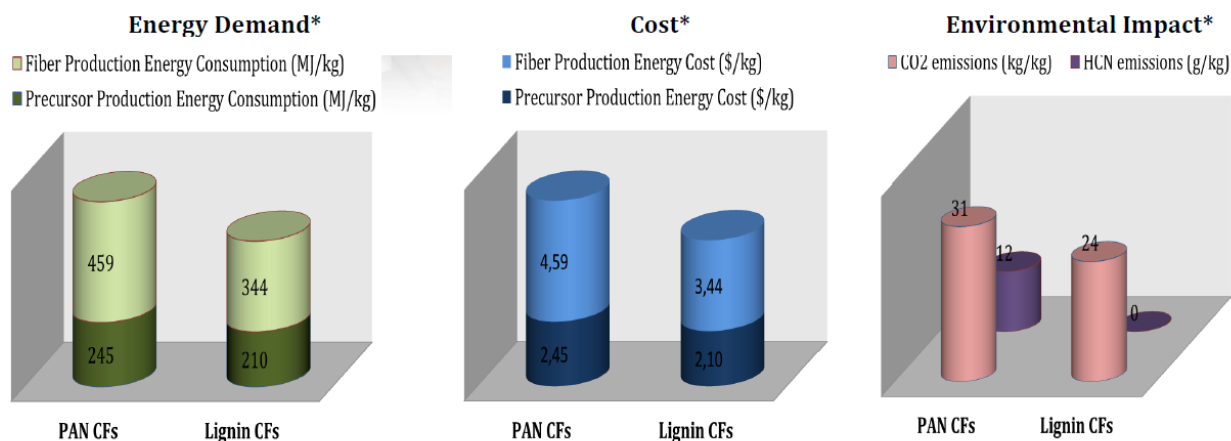
όλες οι παράμετροι για την υγρή ινοποίηση του PAN και την ινοποίηση από τήγμα της λιγνίνης.

Πίνακας 10: Παράμετροι ινοποίησης PAN και λιγνίνης [59-61]

Παράμετρος	Υγρή ινοποίηση PAN	Ινοποίηση από τήγμα λιγνίνης
Ενέργεια/kg παραγωγής CF	≈704MJ	≈554MJ
Εκπομπές CO ₂ /kg παραγωγής CF	≈31kg	≈24kg
Μήκος γραμμής παραγωγής	≈180m	≈120m
Ταχύτητα παραγωγής πρόδρομης ίνας	≈200m/min	≈600 m/min
Ταχύτητα παραγωγής τελικής CF	15m/min έως 20m/min	20m/min έως 25m/min
Περιβαλλοντική τοξικότητα	Υψηλή	Χαμηλή

Ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της παραγωγής ινών άνθρακα συνδέεται άμεσα με το τελικό κόστος παραγωγής τους καθώς και ενεργειακή απαίτηση του κάθε σταδίου της διεργασίας. Στο παρακάτω διάγραμμα αναλύονται τα μεγέθη απαιτούμενης ενέργειας και κόστους, κατά τη διάρκεια παραγωγής του πρόδρομου υλικού (λιγνίνη, PAN) και κατά τη διάρκεια παραγωγής της πρόδρομης ίνας. Παρατηρούμε ότι το ενεργειακό κόστος των ινών άνθρακα από PAN ανέρχεται στα 7.04 \$/kg ενώ από λιγνίνη στα 5.54\$/kg.

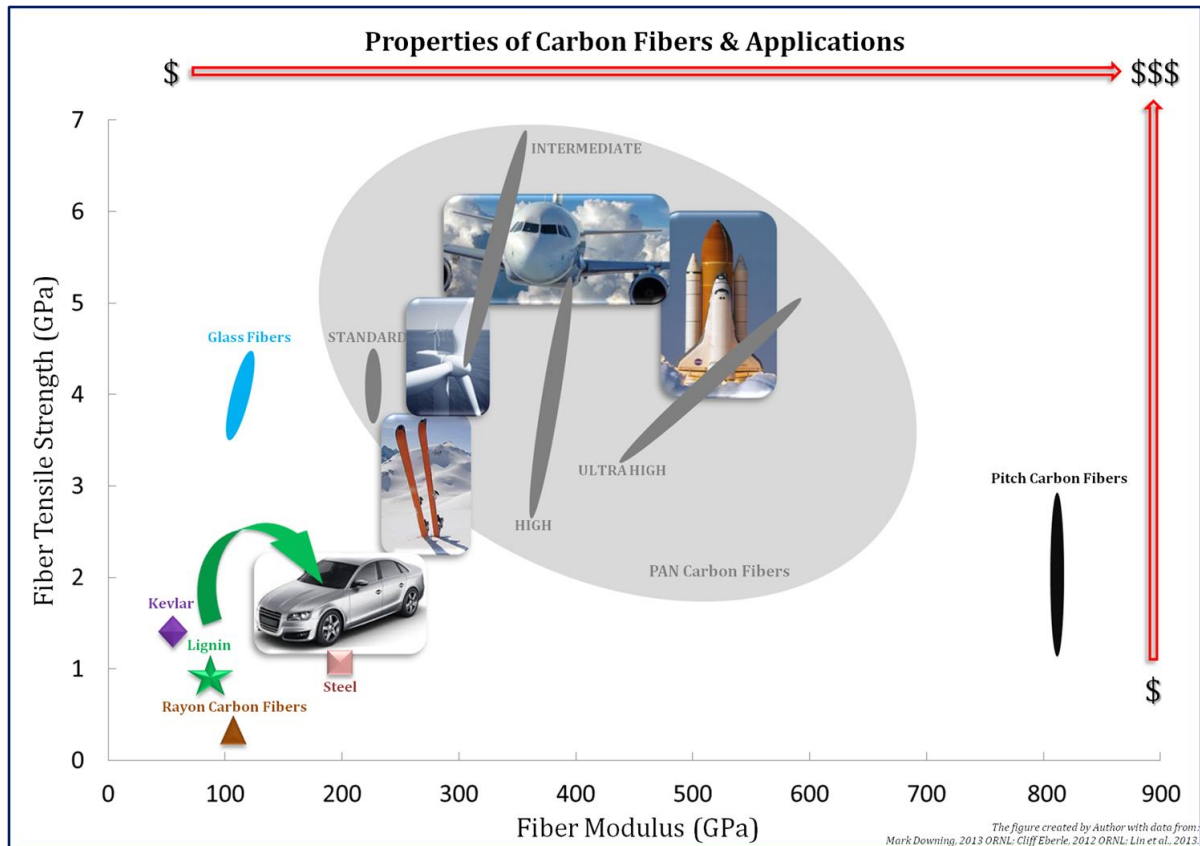
Διάγραμμα 4: Ραδβογράμματα ανάλυσης απαιτούμενης ενέργειας, κόστους και περιβαλλοντικού αντίκτυπου [59, 61-63]



Τέλος μέσω του συνδυαστικού διαγράμματος που ακολουθεί παρουσιάζονται συνολικά οι πιθανές εφαρμογές των ινών άνθρακα βασισμένες στις μηχανικές τους ιδιότητες, αλλά και στο κόστος παραγωγής τους. Το γκρι περίγραμμα περιλαμβάνει περιοχή των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα από PAN με τις αντίστοιχες εφαρμογές, όπως αεροδιαστημική, αεροναυπηγική, ανεμογεννήτριες και εξοπλισμό αθλημάτων. Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών λιγνίνης είναι αισθητά μικρότερες με πολύ μικρότερο κόστος. Μία αγορά που αποτελεί στόχο των ινών άνθρακα από λιγνίνη είναι αυτή της αυτοκινητοβιομηχανίας, στην οποία οι ίνες

άνθρακα από PAN δεν μπορούν να εφαρμοσθούν λόγω του υψηλού τους κόστους. Αντιθέτως το κόστος των ινών άνθρακα από λιγνίνη αποτελεί κίνητρο για την είσοδό τους στον τομέα αυτό, με επιθυμητά όρια μηχανικών ιδιοτήτων τα προαναφερθέντα (αντοχή εφελκυσμού >1.72GPa, μέτρο ελαστικότητας >172GPa).

Διάγραμμα 5: Συνδυαστικό διάγραμμα μηχανικών ιδιοτήτων, κόστους και εφαρμογών ινών άνθρακα [60, 64, 56]



5 Ανακύκλωση ινών άνθρακα

Η παραγωγική διαδικασία των ινών άνθρακα απαιτεί σε γενικές γραμμές μεγάλα χρηματικά ποσά, συνυπολογίζοντας το κόστος της πρώτης ύλης και το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για τη μετατροπή του αρχικού πολυμερούς σε ίνα άνθρακα. Η μεταπώληση ανακυκλωμένων ινών άνθρακα ανοίγει νέους ορίζοντες επιχειρηματικότητας. Ένας τρόπος για να πραγματοποιηθεί η ανακύκλωση των ανθρακονημάτων είναι η διαδικασία της πυρόλυσης. Κατά την πυρόλυση το σύνθετο υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασιακό εύρος 450-700°C για την απομάκρυνση της ρητίνης και την ανάκτηση της ίνας. Η τεχνική αυτή απαιτεί μόνο το 5% της ενέργειας της μετατροπής του πολυμερούς σε ίνα άνθρακα. Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα καθώς το τελικό αποτέλεσμα δεν έχει το ίδιο μήκος με την πρωτότυπη ίνα και το γεγονός αυτό περιορίζει τη χρήση της σε μη δομικά στοιχεία. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και με την ανακύκλωση του χαρτιού, αλλά στην περίπτωση της ανακύκλωσης ινών άνθρακα ένα ακόμα αρνητικό γεγονός είναι ο υποβιβασμός των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως προκύπτει από έρευνες οι οποίες χρηματοδοτήθηκαν από την εταιρία Boeing. Εκτός από την πυρόλυση υπάρχει και μια άλλη μέθοδος η οποία βασίζεται στην υγρή χημική αποικοδόμηση της πολυμερικής μήτρας ώστε να μη μειώνεται η αντοχή των ινών οι οποίες συλλέγονται με φυγοκέντρηση. Το υγρό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και οι ίνες ξεπλένονται με νερό. Παραμένουσες ουσίες όπως π.χ. σκληρυντές και στεγανωτικά, οι οποίες παραμένουν ανεπηρέαστες από τη χημική διεργασία, απομακρύνονται με θερμοκρασιακή επιβολή. [66]

6 Πειραματικό μέρος – Παραγωγή ινών (AN/IA/AC)

6.1 Συμπολυμερισμός ακρυλονιτριλίου – ιτακονικού οξέος – ακρυλικού οξέος, P(AN-AC-IA)

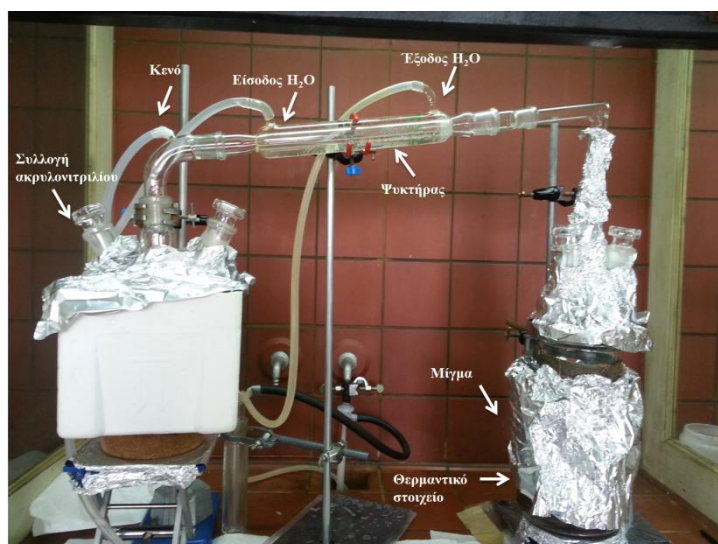
Για το συμπολυμερισμό των μονομερών ακρυλονιτριλίου, ιτακονικού οξέος και ακρυλικού οξέος ακολουθείται η μέθοδος πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών.

6.1.1 Αντιδραστήρια

Για το συμπολυμερισμό του P(AN-AC-IA) χρησιμοποιούνται: ακρυλονιτρίλιο (AN), ακρυλικό οξύ (AC), ιτακονικό οξύ (IA), υδατικό διάλυμα 5% w/v μεταθειώδες νατρίου ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), υδατικό διάλυμα ένυδρου θειικού σιδήρου 0.01% w/v ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και 2ml θειικού οξέος (H_2SO_4), υδατικό διάλυμα 5% w/v υπερθειικού καλίου ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), απεσταγμένο νερό (dist. H_2O) και διάλυμα 0.5% w/v υδροκινόνης ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$) σε μεθανόλη (MeOH). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αναλογίες και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για τον συμπολυμερισμό.

Πίνακας 11: Ποσότητες αντιδραστηρίων συμπολυμερισμού P(AN-AC-IA)

	AN	AC	IA	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	dist. H_2O
P(AN-AC-IA)	210ml	8.06ml	6.5g	84ml	84ml	84ml	504ml



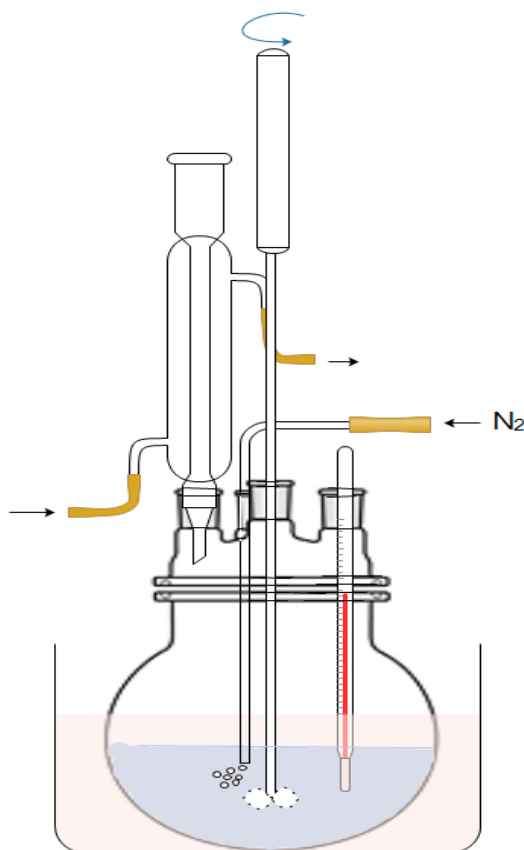
Εικόνα 21: Διάταξη κλασματικής απόσταξης συλλογής μονομερούς ακρυλονιτριλίου.

Το ακρυλονιτρίλιο προμηθεύθηκε από την εταιρία χημικών Sigma Aldrich με αριθμό CAS 107-13-1, το οποίο περιείχε 34-35 ppm μονομεθυλαιθέρα υδροκινόνης σαν αναστολέα αυτοπολυμερισμού. Πριν την χρήση του, πραγματοποιείται απομάκρυνση των προσμίξεων με τη μέθοδο της κλασματικής απόσταξης υπό κενό (εικόνα 21). Η θερμοκρασία απόσταξης κυμαίνεται μεταξύ 74-77°C, καθώς το σημείο βρασμού της υδροκινόνης είναι 287°C και του ακρυλονιτριλίου 77°C. Ακολούθως, το απεσταγμένο ακρυλονιτρίλιο αποθηκεύεται σε

μεταλλικό δοχείο στους -18°C για να αποφευχθεί αυτοπολυμερισμός. Να σημειωθεί ότι τα πρώτα 10ml απεσταγμένου ακρυλονιτριλίου απορρίπτονται ώστε να εξασφαλισθεί η καθαρότητα του αντιδραστήριου.

6.1.2 Πειραματική διαδικασία

Αφού ολοκληρωθεί η παρασκευή των διαλυμάτων του πίνακα 11, ακολουθεί η συναρμολόγηση της πειραματικής διάταξης την οποία αποτελούν τα ακόλουθα: γυάλινος αντιδραστήρας 2L, καπάκι αντιδραστήρα πέντε στομίων και σιδερένιος δακτύλιος προσαρμογής, βάση στήριξης, μεταλλικό στήριγμα αντιδραστήρα, ηλεκτρικός κινητήρας, αναδευτήρας, υδατόλουτρο 22L, φιάλη αζώτου και σύστημα διπλής πλυντρίδας αζώτου, ψυκτήρας αναρροής και παροχή νερού.



Εικόνα 22: Διάταξη συμπολυμερισμού

Αρχικά, συμπληρώθηκε με H_2O και ρυθμίστηκε το υδατόλουτρο στους 60°C . Ακολουθεί η ρύθμιση της βάσης στήριξης του αντιδραστήρα και η τοποθέτηση του αντιδραστήρα 2L με το απεσταγμένο H_2O (504ml) ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία του διαλύματος. Στη συνέχεια τοποθετείται ο αναδευτήρας, κλείνει ο αντιδραστήρας με το καπάκι τεσσάρων στομίων και ασφαρίζεται με το μεταλλικό σύνδεσμο. Στο 1^ο στόμιο προσαρμόζεται ο ψυκτήρας αναρροής που υγροποιεί τα εκλυόμενα αέρια της αντίδρασης. Στο 2^ο στόμιο προσαρμόζεται το σύστημα αζώτου διερχόμενο πρώτα από πλυντρίδα πυρογαλόλης και κενής πλυντρίδας. Με αυτό το σύστημα παροχής αζώτου επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του οξυγόνου από το διάλυμα, που μπορεί να δράσει ως αναστολέας του πολυμερισμού. Στο 3^ο στόμιο προσαρμόζεται το θερμοστοιχείο με το οποίο ελέγχουμε και καταγράφουμε τη

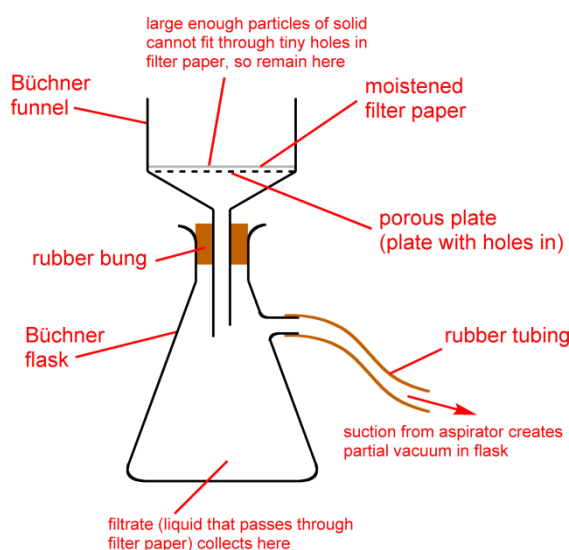
θερμοκρασία μέσα στον αντιδραστήρα. Στο 4^ο στόμιο προσαρμόζεται ο αναδευτήρας ο οποίος συνδέεται με τον κινητήρα στις 2000rpm και αποτελεί το σύστημα ανάδευσης της διάταξης. Τέλος, το 5^ο στόμιο λειτουργεί σαν βαλβίδα εκτόνωσης για την αποφυγή υπερπίεσης μέσα στον αντιδραστήρα.

Μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας (60°C) και την απομάκρυνση του οξυγόνου τοποθετούνται γρήγορα τα υπόλοιπα αντιδραστήρια, εκτός του απεσταγμένου H₂O το οποίο έχει ήδη τοποθετηθεί. Η σειρά προσθήκης είναι:

1. Ακρυλονιτρίλιο (AN)
2. Ακρυλικό οξύ (AC)
3. Ιτακονικό οξύ (IA)
4. Υδατικό διάλυμα μεταθειώδες νατρίου (Na₂S₂O₅)
5. Υδατικό διάλυμα ένυδρου θειικού σιδήρου (FeSO₄·7H₂O) και 2ml θειικού οξέος (H₂SO₄)
6. Υδατικό διάλυμα υπερθειικού καλίου (K₂S₂O₈)

Σημειώνεται ότι το υδατικό διάλυμα υπερθειικού καλίου αποτελεί τον διεγέρτη του συμπολυμερισμού και ο χρόνος προσθήκης των αντιδραστηρίων είναι πολύ γρήγορος, ιδιαίτερα μεταξύ του ακρυλονιτρίλιου, του ακρυλικού οξέος και του ιτακονικού οξέος. Απαραίτητη είναι επίσης η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας, ή οποία λόγω του εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης δύναται να αυξηθεί σημαντικά. Με προσθήκη πάγου στο υδατόλουτρο διατηρείται η θερμοκρασία στα επιθυμητά επίπεδα.

Η έναρξη μέτρησης του χρόνου της αντίδρασης θεωρείται τη στιγμή που παρατηρείται το αρχικό θόλωμα του αντιδρώντος μίγματος και η συνολική διάρκεια του συμπολυμερισμού είναι 30min. Η αντίδραση τερματίζεται με την προσθήκη 210ml διαλύματος υδροκινόνης σε μεθανόλη. Η ποσότητα που προσθέτουμε είναι ίση με την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου ακρυλονιτρίλιου έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ο τερματισμός της αντίδρασης, καθώς η υδροκινόνη λειτουργεί σαν αναστολέας του πολυμερισμού.



Εικόνα 23: Διάταξη διήθησης υπό κενό

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης ακολουθεί ο διαχωρισμός της υγρής φάσης από την στερεή φάση καθώς το παραγόμενο πολυμερές έχει τη μορφή ιξωδοελαστικού ρευστού λευκού χρώματος. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσω διήθησης υπό κενό με χωνίο Buchner και χρήση χάρτινων ηθμών. Οι ηθμοί με το παραγόμενο υλικό υπόκεινται σε διεργασία ξήρανσης, αρχικά στον απαγωγό για 48h και στη συνέχεια σε φούρνο σε θερμοκρασία 60°C για ακόμα 48h έως τη σταθεροποίηση του βάρους του. Στη συνέχεια απομακρύνεται το υλικό από τους ηθμούς και ακολουθεί η λειοτριβήσή του σε πορσελάνινο γουδί ώστε να μετατραπεί σε λεπτόκοκκη σκόνη. Το υλικό σφραγίζεται και αποθηκεύεται ώστε να χρησιμοποιηθεί στο στάδιο της ινοποίησης.



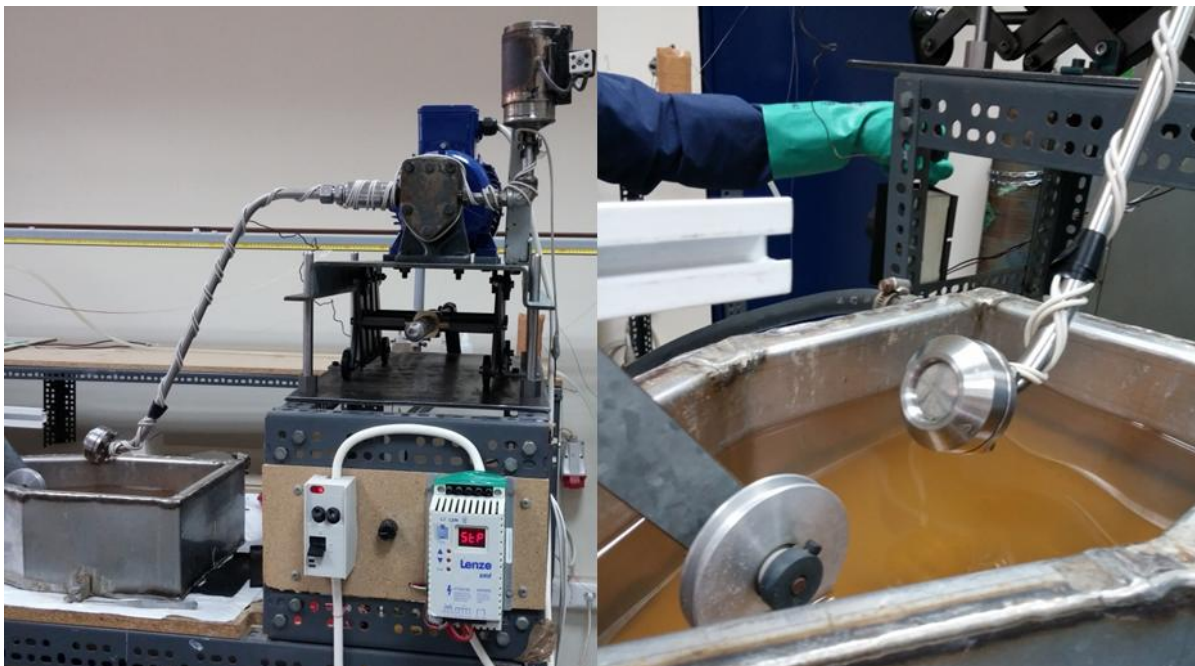
Εικόνα 24: Πορσελάνινο γουδί

6.2 Ινοποίηση συμπολυμερούς P(AN-AC-IA)

6.2.1 Διάταξη ινοποίησης

Μετά τον συμπολυμερισμό των μονομερών ακρυλονιτριλίου, ιτακονικού οξέος και ακρυλικού οξέος σε P(AN-AC-IA) ακολουθεί η παραγωγή ινών του συμπολυμερούς με τη μέθοδο υγρής ινοποίησης (wet spinning), με σκοπό την βελτιστοποίηση της υπάρχουσας πιλοτικής διάταξης. Η διάταξη υγρής ινοποίησης αποτελείται από:

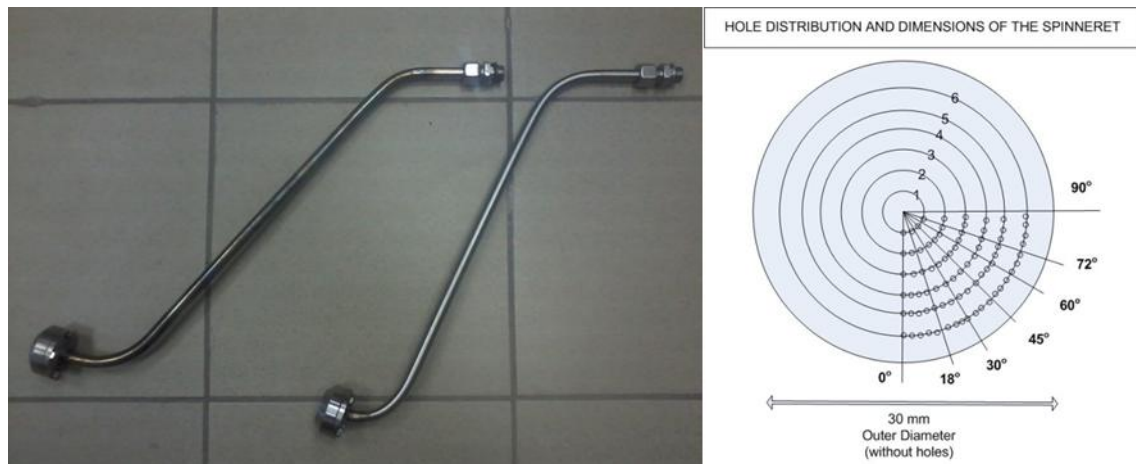
Φυγοκεντρική αντλία μεταφοράς του υπό ινοποίηση διαλύματος η οποία απαρτίζεται από κινητήρα συνεχούς ρεύματος (ALMO MA 80C8, ισχύος 0.4KW και μέγιστο αριθμό στροφών 50rpm) και μετατροπέα τάσης (inverter) για τη ρύθμιση των στροφών του κινητήρα (Lenze SMD). Στην αντλία είναι προσαρμοσμένο χωνί τροφοδοσίας από όπου γίνεται η προσθήκη του διαλύματος συμπολυμερούς. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της αντλίας προκαλούνταν κραδασμοί με αποτέλεσμα τη διαταραχή της ροής του διαλύματος συμπολυμερούς. Για το λόγο αυτό τοποθετήθηκε αποσβεστήρας κραδασμών (πλάκα καουτσούκ πάχους 10mm) στην ένωση της αντλίας με τη βάση στήριξης με αποτέλεσμα την ομαλή λειτουργία της αντλίας.



Εικόνα 25: Αντλία μεταφοράς και η φιλιέρα έξω από λουτρό κροκίδωσης

Σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα με προσαρμοσμένη φιλιέρα για τη μεταφορά του διαλύματος από την αντλία στο 1^ο λουτρό κροκίδωσης. Ο σωλήνας επανασχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε (εικόνα 26) με σκοπό να βελτιστοποιηθεί η απόδοσή του. Η βασική αλλαγή έγινε στο σημείο ένωσης του σωλήνα με την υποδοχή της φιλιέρας, όπου υπήρχε διαφορά στη διάμετρο με αποτέλεσμα την απότομη μείωση της πίεσης του διαλύματος συμπολυμερούς πριν την εκβολή του και τη διαταραχή της ροής του. Με την προσθήκη του μηχανισμού εμβάπτισης, που αναφέρεται παρακάτω, αυξήθηκε η απόσταση μεταξύ εξόδου αντλίας και λουτρού κροκίδωσης με αντίστοιχη αύξηση του μήκους του σωλήνα. Τέλος,

πραγματοποιήθηκε αλλαγή στην κλίση του σωλήνα στο σημείο εκβολής ώστε η ίνα να μην κατευθύνεται προς το πυθμένα και να γίνεται ομαλότερα και ευκολότερα η παραγωγή της.



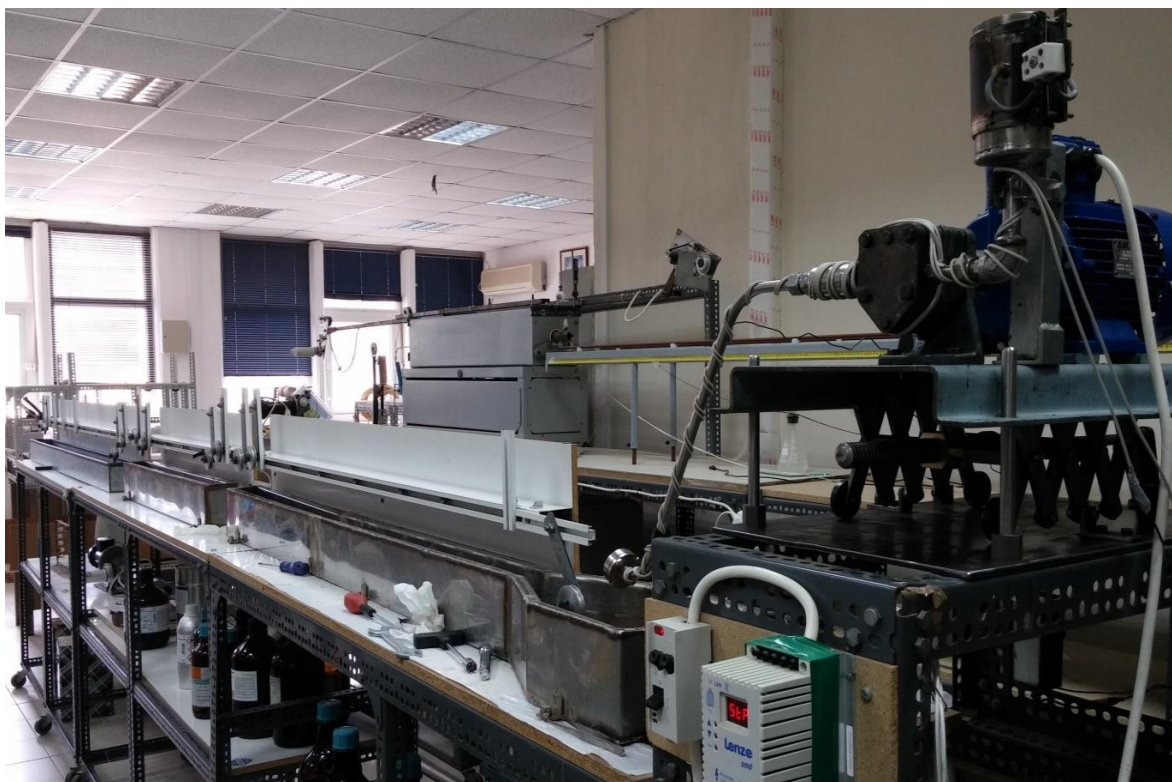
Εικόνα 26: Ανοξείδωτος σωλήνας εκβολής και σχέδιο κατανομής φιλιέρας

Φιλιέρα εκβολής, η οποία περιέχει 304 οπές, διαμέτρου 0.3mm και στην εικόνα 26 παρουσιάζονται η κατανομή και οι διαστάσεις της. Μεταξύ του σωλήνα και της αντλίας παρεμβάλλεται σύστημα παράλληλων φίλτρων που συγκρατεί αδιάλυτο συμπολυμερές και στερεές ξένες ουσίες που τυχόν περιέχει το διάλυμα (εικόνα 27). Για το σύστημα παράλληλων φίλτρων σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν μεταλλικά κυκλικά δισκία (πάχος: 5mm, εξωτερική διάμετρο: 20mm, εσωτερική διάμετρο: 10mm) από ανοξείδωτο χάλυβα ώστε να εφάπτονται με τον εξωτερικό κύλινδρο που τα συγκρατούσε και να εξωθείται ομαλά το διάλυμα στη φιλιέρα.



Εικόνα 27: Σύστημα παράλληλων φίλτρων

Ο ανοξείδωτος σωλήνας καθώς και όλα τα στοιχεία από τα οποία διέρχεται το διάλυμα θερμαίνονται εξωτερικά, με μονωμένη ηλεκτρική αντίσταση που τα περιβάλλει και συνδέεται σε αναλογικό ρυθμιστή. Τέλος, με ένα μανδύα θέρμανσης περιβάλλεται και το χωνί τροφοδοσίας το οποίο ενεργοποιείται για λίγα δευτερόλεπτα κατά την έναρξη της διαδικασίας και μετά αφαιρείται.



Εικόνα 28: Πιλοτική διάταξη υγρής ινοποίησης

Παρακάτω περιγράφονται τα λουτρά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υγρή ινοποίηση: α) κροκίδωσης, β) σταθεροποίησης και γ) έκπλυσης.

Το λουτρό κροκίδωσης (1850x90x120mm) είναι διπλών τοιχωμάτων ώστε να πληρείται η απαραίτητη θέρμανση του διαλύματος που περιέχει και η διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας. Σε αυτό το λουτρό εμβαπτίζεται η φιλέρα και μέσω αλουμινένιων τροχαλιών μεταφέρεται η ίνα στα επόμενα στάδια. Το περιεχόμενο διάλυμα, είναι διμεθυλοφορμαμίδης (DMF) και απεσταγμένου νερού (H_2O) σε αναλογία 70/30 κατά όγκο (DMF/ H_2O 70/30). Στο κάτω μέρος του λουτρού είναι προσαρμοσμένο ένα στόμιο (στόμιο εκκένωσης), από όπου γίνεται η απομάκρυνση του διαλύτη μετά το πέρας της διαδικασίας.

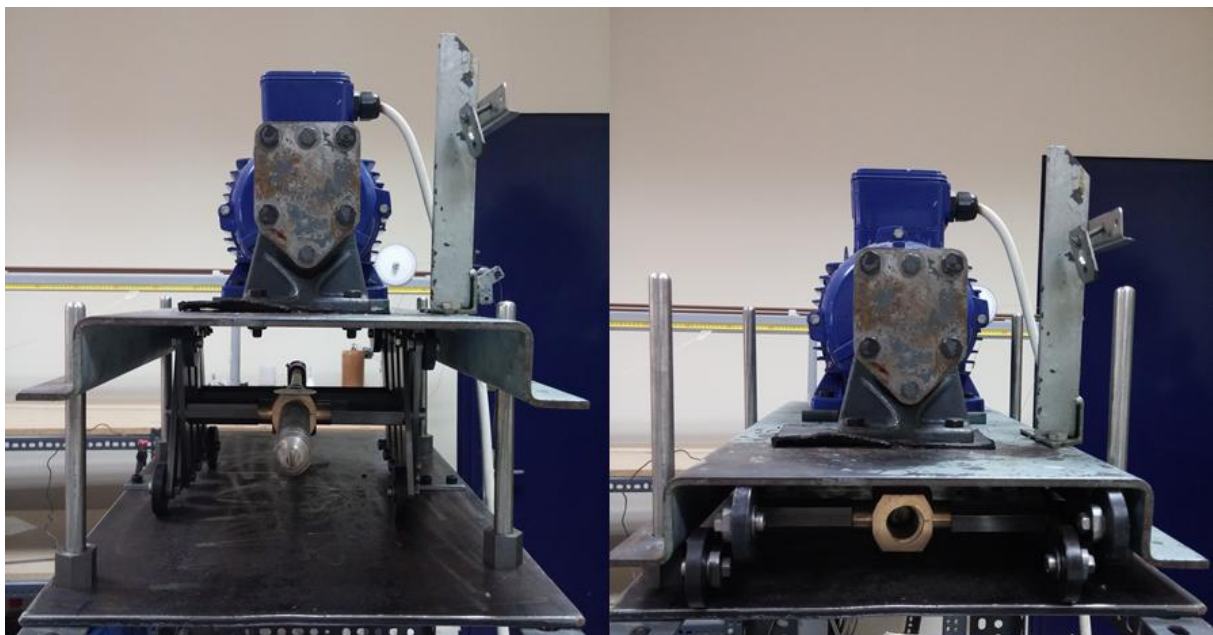
Το λουτρό σταθεροποίησης (1040x90x120mm) είναι επίσης διπλών τοιχωμάτων για διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας. Το περιεχόμενο διάλυμα, είναι διμεθυλοφορμαμίδης απεσταγμένου νερού 50/50 κατά όγκο (DMF/ H_2O 50/50). Τα λουτρά σταθεροποίησης και κροκίδωσης συνδέονται με κυκλοφορητή νερού, ο οποίος θερμαίνει και παρέχει το νερό στα διπλά τοιχώματα των λουτρών για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας (έως $90^{\circ}C$).

Το λουτρό έκπλυσης (2000x100x100mm) είναι μονού τοιχώματος καθώς σε αυτό το στάδιο γίνεται η έκπλυση της ίνας η οποία γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το περιεχόμενο διάλυμα είναι νερό.



Εικόνα 29: Λουτρό τροποποίησης

Μετά την έκπλυση της ίνας προστέθηκε ένα στάδιο επεξεργασίας της, το λουτρό τροποποίησης, όπου πραγματοποιείται τανυσμός της ίνας διερχόμενη από απεσταγμένο νερό, θερμοκρασίας 90°C. Το λουτρό τροποποίησης (300x100x100mm) είναι μονού τοιχώματος και τοποθετήθηκε επάνω σε πλάκα θέρμανσης (εικόνα 29).



Εικόνα 30: Μηχανισμός εμφάτισης στην ανώτερη και κατώτερη δυνατή θέση

Μηχανισμός εμφάτισης της φιλιέρας. Επίσης, στην παρούσα εργασία σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε σύστημα στήριξης της αντλίας το οποίο έχει τη δυνατότητα μεταβολής της θέσης του καθ ύψος (εικόνα 30). Με αυτό το σύστημα επιτυγχάνεται το εμφάτισμα της φιλιέρας στο λουτρό κροκίδωσης μετά την εκβολή του διαλύματος συμπολυμερούς από τη φιλιέρα και την αποφυγή στερεοποίησης του συμπολυμερούς μέσα σε αυτή. Πριν την προσθήκη του μηχανισμού, η έναρξη της διαδικασίας απαιτούσε περισσότερα στάδια και χρόνο καθώς η φιλιέρα δεν έπρεπε να έρθει σε επαφή με το διάλυμα κροκίδωσης πριν την

εκβολή του διαλύματος συμπολυμερούς από αυτή. Ο συνήθης τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος γινόταν, είτε με την προσθήκη του διαλύματος κροκίδωσης, είτε με την σύνδεση του τελικού σωλήνα μετά την εκβολή του συμπολυμερούς. Στην πρώτη περίπτωση θα έπρεπε να προθερμανθούν 8 λίτρα διαλύματος κροκίδωσης και μετά να προστεθούν στο λουτρό, ενώ η δεύτερη περίπτωση δημιουργούσε πρόβλημα στη ροή του διαλύματος συμπολυμερούς.

Τροχαλίες αλουμινίου. Η παραγόμενη ίνα μεταφέρεται σε κάθε στάδιο μέσω ενός συστήματος τροχαλιών. Οι τροχαλίες στερεώνονται, μέσω οδηγών, σε πλάκα μελαμίνης που είναι προσαρμοσμένη κατά μήκος των λουτρών και αποτελεί τη βάση στήριξή τους. Οι οδηγοί επιτρέπουν την ευκολότερη προσαρμογή και μεταβολή των θέσεων των τροχαλιών, τόσο κατά μήκος όσο και κατά ύψος. Συνολικά χρησιμοποιούνται 14 τροχαλίες με διάμετρο 60mm, πλάτος 10mm και βάθος αύλακα 10mm. Η επαφή της ίνας με τα τοιχώματα των λουτρών προκαλεί την αποκοπή της, όμως μέσω των τροχαλιών μεταφέρεται χωρίς να έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα και παράγεται συνεχώς. Μία ακόμα τροποποίηση, μετά τις πρώτες δοκιμές, ήταν η αλλαγή της πρώτης τροχαλίας στο λουτρό κροκίδωσης με μία μεγαλύτερου πλάτους (με διάμετρο 60mm, πλάτος 20mm και βάθος αύλακα 5mm), καθώς πραγματοποιήθηκε καλύτερα η αρχική συλλογή των μονοϊνιδίων από τη φιλιέρα και μειώθηκε ο αριθμός απωλειών μονοϊνιδίων στην τελική ίνα. Με την αρχική τροχαλία, μεγάλος αριθμός μονοϊνιδίων αποκοπτόταν, καθώς ερχόταν σε επαφή με τα άκρα αυτής.

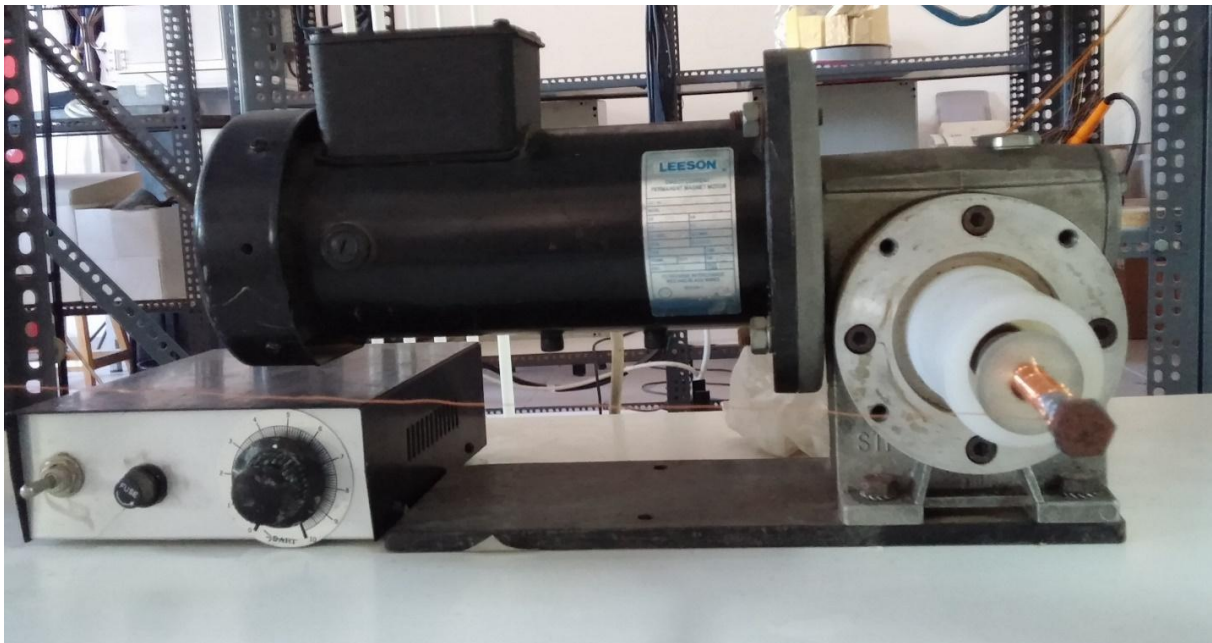


Εικόνα 31: Σύστημα ξήρανσης

Σύστημα ξήρανσης της ίνας με παροχή θερμού αέρα. Μετά το λουτρό έκπλυσης ακολουθεί η ξήρανση της ίνας υποβοηθούμενη από θερμό αέρα που παρέχεται από αερόθερμο. Η ίνα διέρχεται μέσω συστήματος παράλληλων τροχαλιών (με διάμετρο 20mm, πλάτος 8mm και βάθος αύλακα 3mm), εικόνα 31) και καταλήγει στο ράουλο συλλογής.

Κινητήρας και σύρμα συλλογής. Μία ακόμη προσθήκη στην πιλοτική διάταξη είναι η εγκατάσταση κινητήρα (Leeson – CTM34D 18FD 2A – G63 9, ισχύος 0.18KW και μέγιστο

αριθμό στροφών 1800rpm), γωνιακό μειωτήρα (RMI 40 S, λόγο μείωσης 1:20) για την αυτόματη και συνεχή συλλογή της παραγόμενης ίνας. Η συλλογή της ίνας στο αρχικό σύστημα γινόταν χειροκίνητα, γεγονός που πρόσθετε μία ακόμα παράμετρο για το τελικό αποτέλεσμα. Επιπροσθέτως, τοποθετήθηκε χάλκινο σύρμα του οποίου το ένα άκρο αγκιστρώθηκε στο ράουλο συλλογής του κινητήρα και το άλλο άκρο, μέσω των τροχαλιών, στην πρώτη τροχαλία του λουτρού κροκίδωσης. Επίσης, μέσω ροοστάτη ρυθμιζόταν η ταχύτητα συλλογής του κινητήρα. Μετά την πρώτη δοκιμή της παραπάνω τροποποίησης διαπιστώθηκε πως η ελάχιστη ταχύτητα συλλογής ήταν μεγαλύτερη από την απαιτούμενη, καθώς η ίνα αποκοπτόταν. Με την αντικατάσταση του υπάρχοντος ράουλου συλλογής (Φ 50mm) από αντίστοιχο μικρότερης διαμέτρου (Φ 8mm) το εύρος της ταχύτητας (ελάχιστο: 66cm/min και μέγιστο: 388cm/min) προσαρμόσθηκε στο απαιτούμενο της εφαρμογής. Με τις προαναφερθείσες τροποποιήσεις επετεύχθη η ομαλή και συνεχή μεταφορά της παραγόμενης ίνας από τη φιλιέρα έως το ράουλο συλλογής.

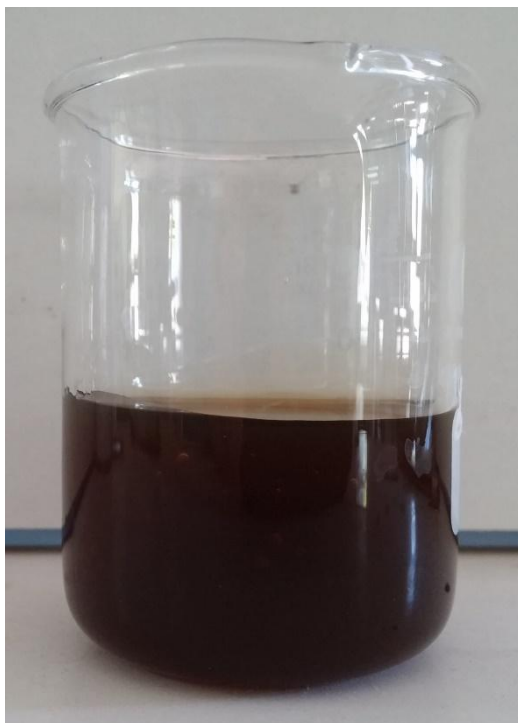


Εικόνα 32: Κινητήρας και σύρμα συλλογής ίνας

6.2.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την ινοποίηση του συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου, ιτακονικού οξέος και ακρυλικού οξέος P(AN-AC-IA) απαιτείται η παρασκευή τριών διαλυμάτων, του διαλύματος κροκίδωσης και σταθεροποίησης καθώς και του διαλύματος συμπολυμερούς το οποίο και ινοποιείται.

Το διάλυμα συμπολυμερούς σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδης είναι 20% κ.β. (εικόνα 33). Για το διάλυμα χρησιμοποιήθηκε διμεθυλοφορμαμίδη η οποία προμηθεύθηκε από τη Sigma Aldrich (N,N-Dimethylformamide, >99%) και το συμπολυμερές P(AN-AC-IA) που παράχθηκε. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε γυάλινο αντιδραστήρα ενός λίτρου, με μηχανική ανάδευση (200rpm) μέσω κινητήρα και θέρμανση με υδατόλουτρο, στους 75°C για 6h.

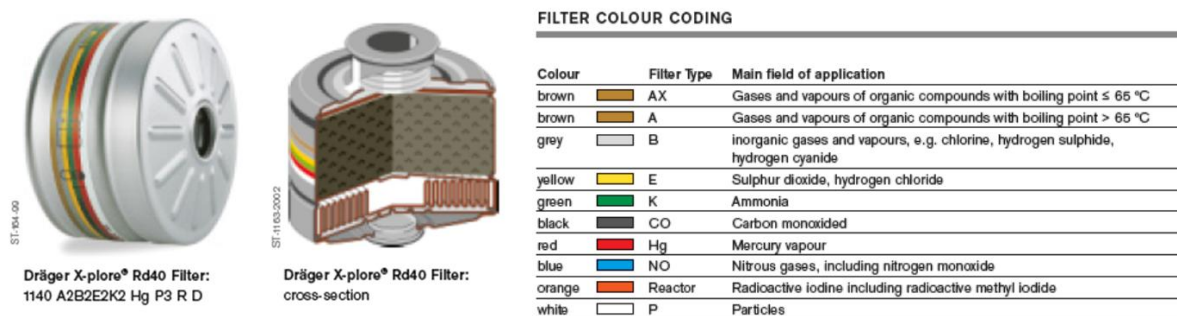


Εικόνα 33: Διάλυμα συμπολυμερούς 20% κ.β. P(AN-AC-IA) σε DMF

Το διάλυμα κροκίδωσης και σταθεροποίησης είναι διάλυμα διμεθυλοφορμαμίδης - απεσταγμένου νερού σε αναλογία 70:30 και 50:50, αντίστοιχα. Για την παρασκευή των διαλυμάτων προστίθεται το απεσταγμένο νερό σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως τριών λίτρων και προοδευτικά το DMF με συνεχή ανάδευση μέσω μαγνητικού αναδευτήρα. Οι συνολικές ποσότητες που παρασκευάζονται είναι 6 λίτρα διαλύματος κροκίδωσης και 3 λίτρα διαλύματος σταθεροποίησης, τιμές οι οποίες καθορίζονται από τις διαστάσεις του κάθε λουτρού και από την επιθυμητή στάθμη των διαλυμάτων. Η ελάχιστη στάθμη των διαλυμάτων είναι τέτοια ώστε να καλύπτονται οι τροχαλίες μεταφοράς της ίνας μέχρι το μέσο της διαμέτρου τους και να εξασφαλίζεται η παραμονή της ίνας μέσα στο διάλυμα του κάθε λουτρού, καθώς διέρχεται από αυτό.

6.2.3 Διαδικασία ινοποίησης

Τα μέτρα ασφαλείας κατά τη διάρκεια ινοποίησης αποτελούν σημαντικό μέρος της διαδικασίας καθώς χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια υψηλής τοξικότητας. Η προστασία των χειριστών της διεργασίας εξασφαλίζεται με μάσκα προστασίας προσώπου μονή (Dräger Panorama Nova Silicone) με πολλαπλό φίλτρο αερίων (Dräger X-plore® Rd40, εικόνα 34), διπλά γάντια προστασίας και φόρμα εργασίας.



Εικόνα 34: Πολλαπλό φίλτρο αερίων (Dräger X-plore® Rd40)

Πριν την έναρξη της διαδικασίας γίνεται ο καθαρισμός των διαφόρων τμημάτων της διάταξης καθώς και η απομάκρυνση της υγρασίας. Τυχόν παραμένουσα υγρασία προκαλεί πρόωρη κροκίδωση του διαλύματος η οποία διακόπτει τη διαδικασία. Η φιλιέρα ινοποίησης τοποθετείται σε DMF, στους 60°C για 15min ώστε να απομακρυνθούν στερεά υπολείμματα από προηγούμενη χρήση και έπειτα προσαρμόζεται στο άκρο του ανοξείδωτου σωλήνα, από όπου θα γίνει η εκβολή του συμπολυμερούς. Επίσης, ελέγχεται η ομαλή κύλιση των τροχαλιών ώστε να μην εμποδίζουν τη μεταφορά της ίνας, καθώς και η στεγανότητα της αντλίας και του σωλήνα μεταφοράς με τη φιλιέρα ώστε να εξασφαλίζεται η απαιτούμενη πίεση και να μην έχουμε διαρροή υλικού.

Ακολουθεί η πλήρωση των λουτρών με τα διαλύματα (κροκίδωσης και σταθεροποίησης) που παρασκευάστηκαν και η ενεργοποίηση του κυκλοφορητή για την επίτευξη επιθυμητής θερμοκρασίας των λουτρών. Το λουτρό έκπλυσης πληρώνεται με νερό σε θερμοκρασία δωματίου. Παράλληλα, θερμαίνεται σε υδατόλουτρο το διάλυμα συμπολυμερούς στους 60°C και ενεργοποιείται η μονωμένη ηλεκτρική αντίσταση που περιβάλλει τα στοιχεία που διέρχεται το διάλυμα συμπολυμερούς (100°C).

Μετά την επίτευξη των επιθυμητών θερμοκρασιών σε όλα τα διαλύματα (χρόνος αναμονής 1h) θερμαίνεται το χωνί τροφοδοσίας για λίγα δευτερόλεπτα και μεταφέρεται το διάλυμα συμπολυμερούς σε αυτό. Η αντλία ενεργοποιείται, ρυθμίζοντας τις στροφές λειτουργίας της ανάλογα με τις παραμέτρους του πειράματος και ο χρόνος εκβολής του διαλύματος συμπολυμερούς από τη φιλιέρα κυμαίνεται από 5 έως 10 λεπτά.

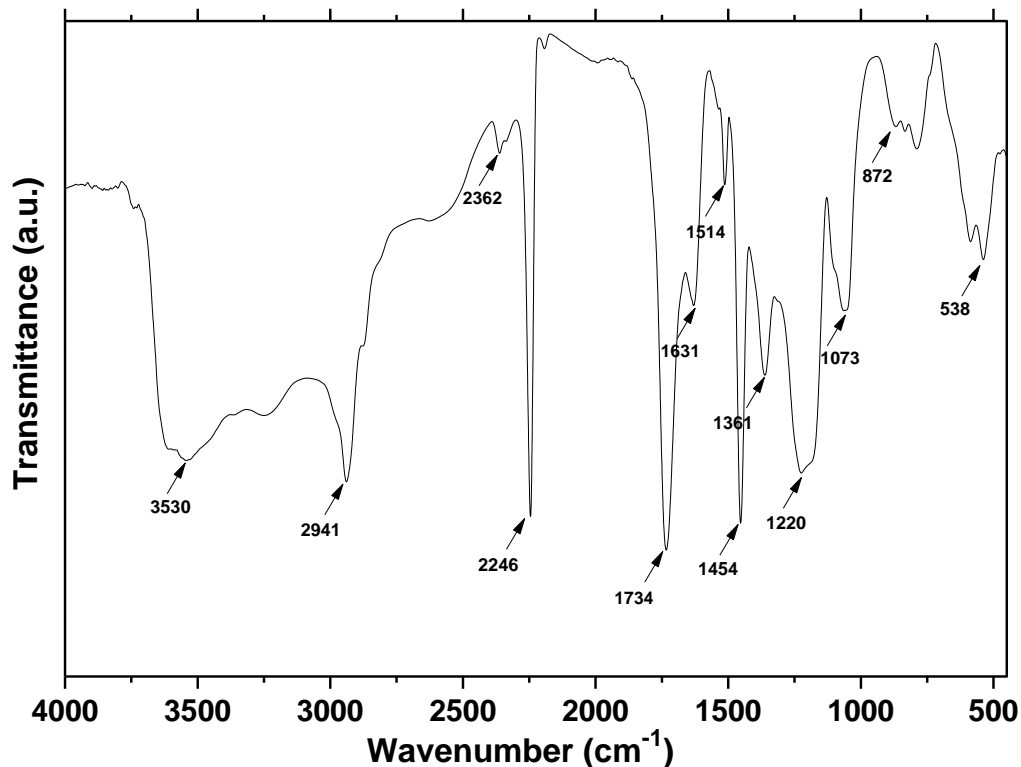
Κατόπιν, εμβαπτίζεται η φιλιέρα στο διάλυμα κροκίδωσης (μηχανισμός εμβάπτισης της φιλιέρας) όπου σχηματίζονται ινίδια και κροκιδώνονται σε αυτό. Όταν το μήκος των ινιδίων προσεγγίσει την τιμή των 3cm, συλλέγονται με λαβίδα και αγκιστρώνονται στο άκρο αναμονής του χάλκινου σύρματος. Στη συνέχεια ενεργοποιείται ο κινητήρας συλλογής και

ρυθμίζεται κατάλληλα η ταχύτητά του, ώστε να ξεκινήσει η αυτόματη και ομαλή διαδικασία μεταφοράς της ίνας. Το σημείο ένωσης της ίνας με το χάλκινο σύρμα αποτελεί πιθανό εμπόδιο της ομαλής κίνησης της ίνας μέσω των τροχαλιών. Για το λόγο αυτό, οι τροχαλίες εμβαπτίζονται στο διάλυμα μετά το πέρασμα του σημείου αυτού και εξασφαλίζεται η ομαλή κίνηση της ίνας έως το ράουλο συλλογής.

Η παραγόμενη ίνα διέρχεται αρχικά από το λουτρό κροκίδωσης και ακολουθούν με τη σειρά το λουτρό σταθεροποίησης και το λουτρό έκπλυσης. Στη συνέχεια διέρχεται από το σύστημα ξήρανσης και καταλήγει στο ράουλο συλλογής. Με την ολοκλήρωση των δοκιμών προστέθηκε το στάδιο επεξεργασίας της ίνας μέσω του λουτρού τροποποίησης, όπου πραγματοποιείται ο τανυσμός της ίνας διερχόμενη από απεσταγμένο νερό. Το λουτρό τροποποίησης τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενες πλάκες και προσαρμόστηκαν στα άκρα του δύο τροχαλίες εμβαπτισμένες κατά το ήμισυ στο νερό. Η θερμοκρασία του νερού ρυθμίσθηκε στους 90°C και ο χρόνος παραμονής της ίνας στο λουτρό τροποποίησης ήταν 15min. Η επεξεργασμένη ίνα υποβλήθηκε ξανά στο στάδιο της ξήρανσης και μετά το πέρας της αποθηκεύθηκε.

6.3 Φασματοσκοπία υπερέθρου με μετασχηματισμό (FTIR)

Στη παρούσα εργασία ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας υπερέθρου (FT-IR) πραγματοποιήθηκε με το όργανο Cary 630, της Agilent. Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα IR του συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου P(AN/IA/AC).



Εικόνα 35: Χαρακτηριστικό φάσμα IR συμπολυμερούς P(AN/IA/AC).

Αρχικά, εμφανίζεται μια ευρεία κορυφή μεταξύ 3530-3560 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις τάσης των -OH είτε της προσροφημένης υγρασίας είτε των δομικών μονάδων του ακρυλικού και ιτακονικού οξέος. Επίσης, ασθενής απορρόφηση στους 2362 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση τάσης των -OH θεικού οξέος.

Στους 2246 cm⁻¹ αντιστοιχεί η δόνηση κάμψης του δεσμού -C≡N (νιτριλίου) του πολυακρυλονιτριλίου (PAN). Ακόμα, στην παρουσία του PAN οφείλεται και η δόνηση στους 538 cm⁻¹ που αποδίδεται στην παραμόρφωση επιπέδου του -C-C≡N. [67] Οι κορυφές στους 2941 cm⁻¹ και 1454 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης C-H των μεθυλενομάδων και μεθυλομάδων. Την ένταση της κορυφής στους 1454 cm⁻¹ μπορεί να την ενισχύουν οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις παραμόρφωσης των -CH₃ των αιθερικών ομάδων -OCH₃. Επίσης, στους 788 cm⁻¹ εμφανίζεται η δόνηση ψαλιδιού (*scissoring vibration*) των μεθυλενομάδων.

Η δόνηση τάσης σκελετού του δεσμού C=C εμφανίζεται στους 1514 cm⁻¹ και η κορυφή στους 1630 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση τάσης του C=C συζευγμένου με την ομάδα C=O. Οι συγκεκριμένες δονήσεις οφείλονται στις ακριανές ομάδες των δομικών μονάδων του

ιτακονικού ή ακρυλικού οξέος. Η έντονη κορυφή στους 1734 cm^{-1} οφείλεται στην δόνηση τάσης των $\text{C}=\text{O}$.

Η κορυφή στους 1361 cm^{-1} εμφανίζεται λόγω της δόνησης παραμόρφωσης των $-\text{OH}$ των ομάδων $-\text{COOH}$ των μονομερών που δεν αντέδρασαν. Επίσης, μπορεί να οφείλεται και στις δονήσεις σείσης (wagging vibrations) των $-\text{CH}_2$.

Στους 1220 cm^{-1} εμφανίζεται η έντονη δόνηση παραμόρφωσης των ομάδων $-\text{OH}$, που οφείλεται στην παρουσία υδροκίνησης αλλά και η δόνηση παραμόρφωσης του δεσμού $\text{C}-\text{O}$ των καρβοξυλικών ομάδων (ιτακονικού ή ακρυλικού οξέος).

Υπολείμματα του απαρχητή (υπερθειικό κάλιο) του συστήματος εμφανίζεται στους 1073cm^{-1} , όπου συναντάται η δόνηση τάσης του ομάδας $\text{S}=\text{O}$. [68]

Τελικά, η κορυφή στους 872 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης $-\text{CH}_2$ των ομάδων $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Καθώς στο σύστημα του πολυμερισμού προστέθηκαν τρία διαφορετικά μονομερή, ο πολυμερισμός τερματίζεται, είτε με συνένωση, είτε με ανακατανομή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο τερματισμός έχει λάβει χώρα μέσω ανακατανομής καθώς εμφανίζεται η χαρακτηριστική δόνηση της ομάδας $\text{C}=\text{CH}_2$. [69]

6.4 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Ακολούθησε, μελέτη για τον προσδιορισμό της σύστασης του συμπολυμερούς μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο ($d_6\text{-DMSO}$), σε συσκευή Bruker DRX 400 στους 25°C . Οι περιοχές χημικής μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σύστασης ήταν στα 1,0-1,5 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθυλενίων ($-\text{CH}_2-$) του ακρυλονιτριλίου και του ακρυλικού οξέος, και στα 2,25-2,5 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθινίων ($-\text{CH}-$) του ακρυλικού οξέος (Eur. Polym. J. Vol. 34, No. 11, pp. 1585±1597, 1998). Επιπλέον, υπάρχει ανίχνευση κορυφών στην περιοχή χημικής μετατόπισης 2,78-2,9 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθινίων ($-\text{CH}-$) του ακρυλονιτριλίου, αλλά δεν χρησιμοποιήθηκαν για υπολογισμό σύστασης (Eur. Polym. J. Vol. 34, No. 11, pp. 1585±1597, 1998). Η μη ανίχνευση κορυφών στην περιοχή χημικής μετατόπισης 3,1-3,3 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθυλενίων που είναι στην α θέση ως προς την καρβοξυλομάδα υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν στο πολυμερές δομικές μονάδες ιτακονικού οξέος σε ανιχνεύσιμο ποσοστό. Σημειώνεται ότι χρειάζεται περαιτέρω ανάλυση με $^{13}\text{C-NMR}$ για πληρέστερη εξακρίβωση των δομικών μονάδων του πολυμερούς.

Όπως έχει αναφερθεί, από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ υπολογίζεται η σύσταση των συμπολυμερών. Στην περιοχή χημικής μετατόπισης 2,25-2,5 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια των μεθινίων ($-\text{CH}-$) του ακρυλικού οξέος, η ολοκλήρωση ήταν 1,00. Οπότε $1 \times n_{AA} = 1,00$ όπου n_{AA} τα moles του ακρυλικού οξέος. Στην περιοχή χημικής μετατόπισης 1,0-1,5 ppm που αντιστοιχεί στα δύο μεθυλενικά υδρογόνα της ομάδας ($-\text{CH}_2-$) του ακρυλονιτριλίου και του ακρυλικού οξέος, η ολοκλήρωση ήταν 2,42.

$$\text{Όπότε } 2 \times n_{ACN} + 2 \times n_{AA} = 2,42 \Rightarrow 2 \times n_{ACN} + 2 \times 1 = 2,42 \Rightarrow n_{ACN} = 0,21$$

όπου n_{ACN} και n_{AA} τα moles του ακρυλονιτριλίου και του ακρυλικού οξέος, αντίστοιχα.

Η κατά βάρος περιεκτικότητα του πολυακρυλικού οξέος στο συμπολυμερές είναι:

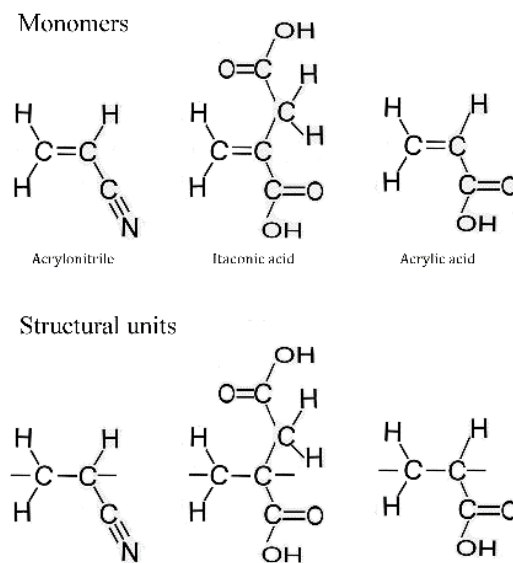
$$\%κ.β.PAA = \frac{n_{AA} \cdot MB_{AA}}{n_{AA} \cdot MB_{AA} + n_{ACN} \cdot MB_{ACN}} \cdot 100 = \frac{1,00 \cdot 72,06}{1,00 \cdot 72,06 + 0,21 \cdot 53,1} \cdot 100$$

$$\Rightarrow \%κ.β.PAA = 86,60\%$$

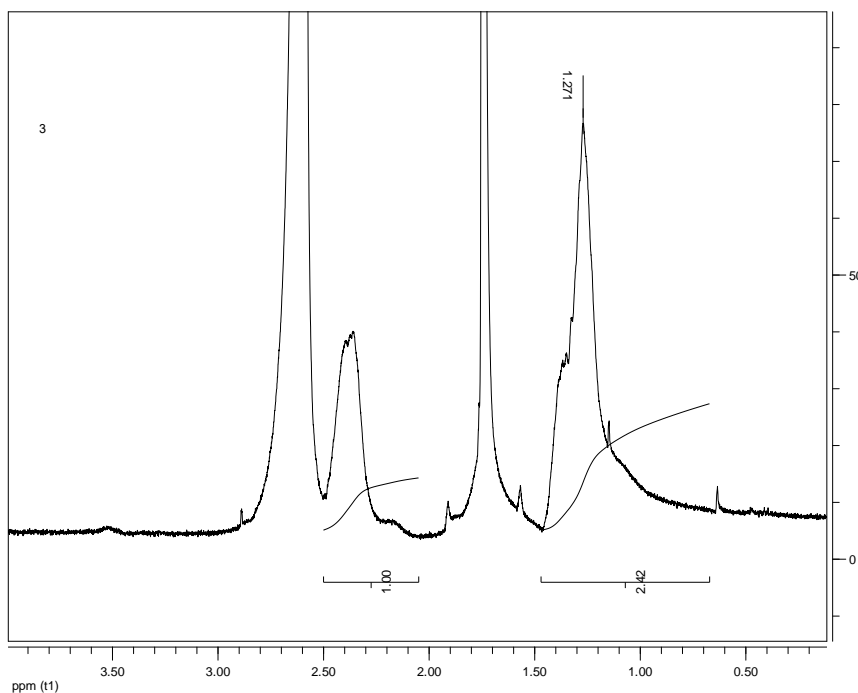
Η κατά βάρος περιεκτικότητα του πολυακρυλονιτριλίου στο συμπολυμερές είναι:
%κ.β.PACN=13,40%

Σημειώνεται ότι λόγω της φύσης της μεθόδου πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε (απλός ριζικός) και της απουσίας ανάλυσης με ^{13}C -NMR για πληρέστερη εξακρίβωση των δομικών μονάδων του πολυμερούς, θεωρείται ότι συντέθηκε τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer).

Παρακάτω παρουσιάζεται τα φάσμα ^1H -NMR του συμπολυμερούς που παρασκευάστηκε:



Εικόνα 36: Δομικές μονάδες και μονομερή

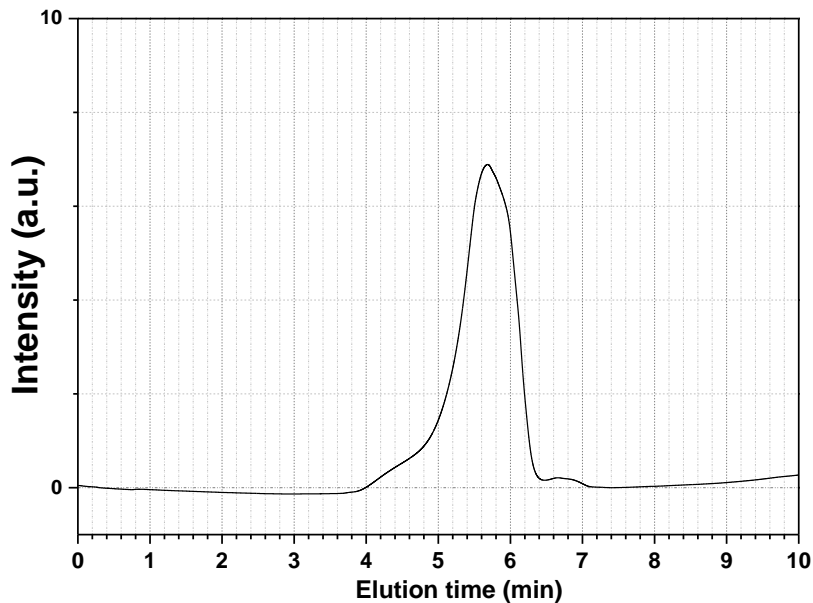


Εικόνα 37: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ PAA-co-PACN.

6.5 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC)

Το μέσο μοριακό βάρος και η διασπορά μοριακών βαρών του προς μελέτη δείγματος συμπολυμερούς προσδιορίστηκαν μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, GPC (Thermo Scientific, IR ανιχνευτής) χρησιμοποιώντας στήλη με πληρωτικό υλικό πολύ (στυρενίου-διβινυλοβενζενίου) (poly(styrene-divinylbenzene) και DMF ως διαλύτη έκλουσης σε θερμοκρασία 25°C. Το σύστημα βαθμονομήθηκε με πρότυπα πολυμερή πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) (2,89-509 kDa). Ο όγκος έγχυσης της κάθε μέτρησης και η συγκέντρωση του κάθε δείγματος ήταν 20μL και 1mg/ml σε DMF, αντίστοιχα.

Παρακάτω παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που προκύπτει από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.



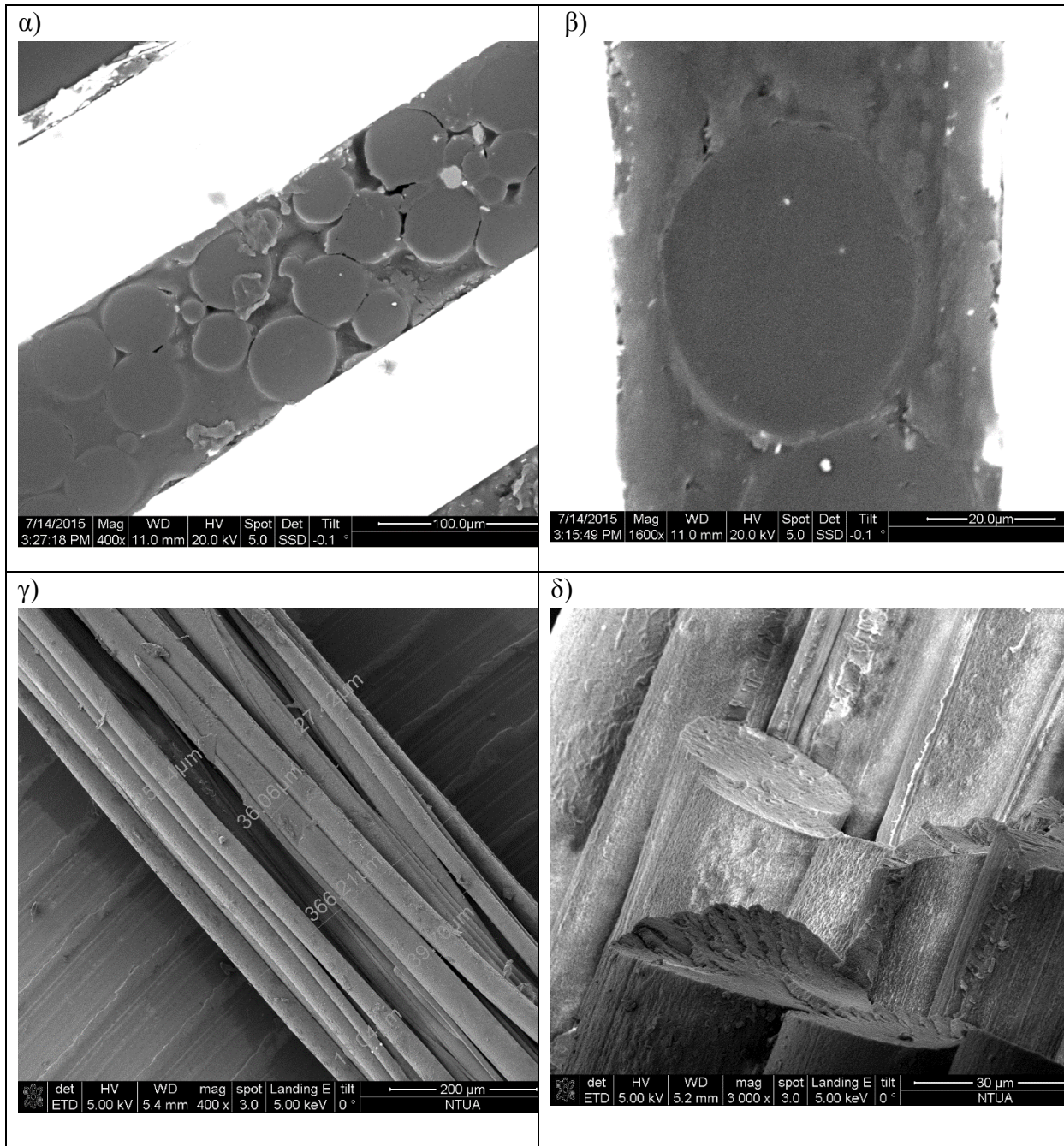
Εικόνα 38: Χρωματογράφημα GPC συμπολυμερούς P(AN/IA/AA).

Από το παραπάνω χρωματογράφημα προέκυψε πως το τελικό συμπολυμερές έχει μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό, M_n , $577.873 \text{ g mol}^{-1}$ με συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών, PDI (polydispersity index), 1,80. Ο σχετικά μεγάλος συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών οδηγεί στην εμφάνιση ευρείας κορυφής με την παρουσία ώμων. Ο ελεύθερος ριζικός πολυμερισμός (Free Radical Polymerization, FRP) δικαιολογεί το αποτέλεσμα αυτό. Στον FRP ο χρόνος ζωής της ζωντανής μακρορίζας είναι περίπου 1 δευτερόλεπτο. [70] Έτσι, ο σχηματισμός ενός μακρομορίου γίνεται ευθύς αμέσως μόλις σχηματιστεί μια ελεύθερη ρίζα. Η τιμή του συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, όπου σύμφωνα με τον στατιστικό χαρακτήρα του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες, τα πολυμερή που προκύπτουν παρουσιάζουν $PDI=1,5-2$, μερικές φορές 2-5 και σπάνια 5-10. [71]

Επειδή, η χρωματογραφική στήλη βαθμονομήθηκε με ένα μεγάλο εύρος μοριακών βαρών πρότυπου πολυμερούς, η διακριτική ικανότητάς της είναι περιορισμένη. Πιθανόν, αν χρησιμοποιούνταν περισσότερες στήλες διαχωρισμού να εμφανιζόταν περισσότεροι ώμοι καθώς λόγω της φύσης του πολυμερισμού αλλά και της χρήσης αναστολέα πολυμερισμού (διάλυμα υδροκινόνης), υπάρχουν πολλοί πληθυσμοί μακροριζών στο σύστημα.

6.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM)

Η μορφολογία των ινών προσδιορίστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM) χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο Nova NanoSEM 230 (FEI company) με νήμα βολφραμίου. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ίνες συμπολυμερούς P(AN/IA/AC) που προέκυψαν μετά την υγρή ινοποίηση.

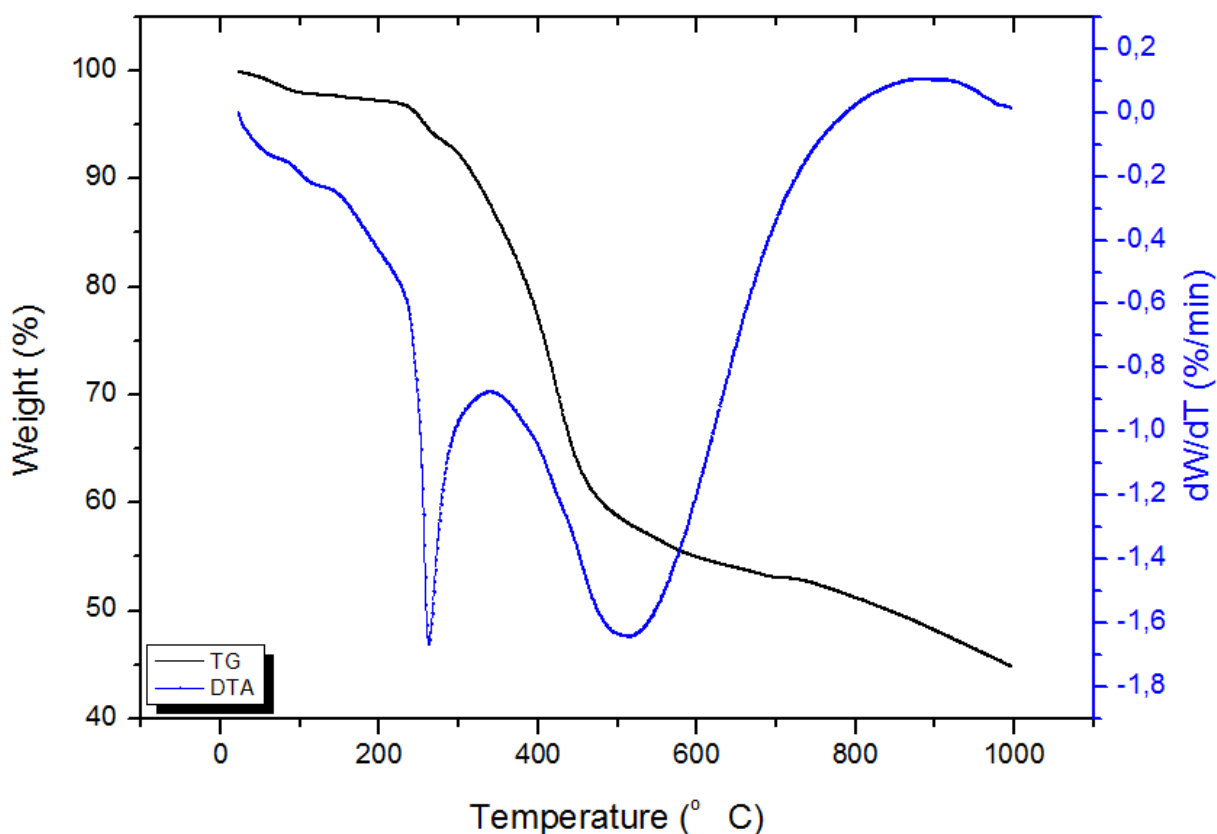


Εικόνα 39: Ίνες συμπολυμερούς P(AN/IA/AA) μετά από υγρή ινοποίηση.

Μέσω υγρής ινοποίησης η ίνα που προέκυψε είχε διάμετρο 20-40 μm. Σύμφωνα με την εικόνα 39 η επιφάνεια των ινών είναι σχετικά ομαλή χωρίς ιδιαίτερες ανωμαλίες. Το εσωτερικό των ινών P(AN/IA/AC) δεν εμφανίζει κενά και ανωμαλίες.

6.7 Θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA)

Πραγματοποιήθηκε μελέτη του συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου - ιτακονικού οξέος ακρυλικού - οξέος P(AN-IA-AC) που παρασκευάστηκε εργαστηριακά. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω θερμοβαρυντικής ανάλυσης (Thermogravimetric analysis - TGA) πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό Mettler Toledo 815E, σε θερμοκρασιακό εύρος 0 έως 1000°C, σε ατμόσφαιρα αζώτου (N₂) και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min. Για κάθε μέτρηση 50 mg υλικού τοποθετήθηκαν σε ειδικό κεραμικό δειγματοφορέα και μετρήθηκαν στη συσκευή TGA.



Εικόνα 40: Θερμοβαρυντική καμπύλη συμπολυμερούς P(AN-IA-AC)

Τρεις τρόποι υπάρχουν για να χάσει μάζα ένα υλικό κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Μέσω χημικών αντιδράσεων, μέσω αποδέσμευσης προσροφημένων μορίων και λόγω αποσύνθεσης. Όλα αυτά δείχνουν ότι το υλικό δεν είναι πλέον θερμικά σταθερό. Το TGA αποκαλύπτει την απώλεια βάρους του συμπολυμερούς σε σχέση με τη θερμοκρασία της θερμικής αποικοδόμησης, ενώ η πρώτη παράγωγος της αντίστοιχης καμπύλης (DTG) δείχνει τον ρυθμό απώλειας μάζας. Οι κορυφές της καμπύλης DTG μπορεί να εκφράζονται ως θερμοκρασίες θερμικής αποσύνθεσης, και παρουσιάζονται ως T_1 , T_2 , T_3 , καθώς και οι θερμοκρασίες έναρξης - λήξης αποικοδόμησης $T_0 - T_{end}$, και οι θερμοκρασίες στις οποίες η απώλεια μάζας είναι 5%, 30%, και 50% της συνολικής ($T5\%$, $T10\%$, $T30\%$, $T50\%$) συνοψίζονται στον πίνακα παρακάτω.

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες θερμοβαρυντικής ανάλυσης

Δείγμα/Θερμοκρασία	T₀	T_{end}	T₁	T₂	T_{3,max}	T_{5%}	T_{10%}	T_{30%}	T_{50%}
P(AN-IA-AC)	220	730	105	-	265	257	321	424	844

Όπου:

- T₀: Θερμοκρασία Έναρξης Αποικοδόμησης
- T_{end}: Θερμοκρασία Λήξης Αποικοδόμησης
- T₁, T₂: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες Απώλειας Βάρους Διαγράμματος DTG
- T_{3,max} : Θερμοκρασία Μέγιστης Απώλειας Βάρους
- T_{5%} T_{10%} T_{30%} T_{50%}: Θερμοκρασίες Απώλειας 5%, 10%, 30% και 50% του βάρους αντίστοιχα

Οι μεταβολές της μάζας κατά την διάρκεια της μέτρησης μπορούν να αναλυθούν στα επιμέρους στάδια:

- Απώλεια περίπου 2 % στην περιοχή 70-110°C λόγω υγρασίας.
- Απώλεια λιγότερο από 1 % μεταξύ 120 και 250°C λόγω αφυδάτωσης της καρβοξυλομάδας των συμμοномерών ιτακονικού και ακρυλικού οξέος.
- Απότομη απώλεια περίπου 7% μεταξύ 250 και 320°C λόγω των αντιδράσεων κυκλοποίησης της νιτριλομάδας (εμφανίζεται ως οξεία κορυφή της παραγώγου). Η θερμοκρασία έναρξης της κυκλοποίησης και η σχετικά μικρή απώλεια μάζας για αυτό το στάδιο υποδηλώνουν την επίδραση των συμμοномерών (ή υπολειμματικών ομάδων που προκύπτουν από αυτά) στην κυκλοποίηση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην δράση τους ως διεγέρτες της κυκλοποίησης.
- Κυρίως στάδιο της πυρόλυσης με απώλεια περίπου 40% μεταξύ 320 και 800°C λόγω της σταδιακής θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς. Η απώλεια μάζας εμφανίζεται να έχει μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης περίπου στους 600°C. Μετά την αποικοδόμηση, το πολυμερές έχει αποκτήσει δομή αποτελούμενη κυρίως από συντηγμένους πολυαρωματικούς δακτυλίους.
- Περαιτέρω συμπίκνωση των πολυαρωματικών με μικρή απώλεια μάζας (περίπου 10%) μέχρι τους 1000°C.

Το τελικό υπόλειμμα μετά την πυρόλυση είναι περίπου 45% της αρχικής μάζας, ποσοστό ιδιαίτερα υψηλό, δεδομένου ότι το πολυμερές δεν έχει υποστεί κάποια επεξεργασία σταθεροποίησης πριν την μέτρηση. Συνεπώς, το συγκεκριμένο πολυμερές αναμένεται να αποτελέσει αποδοτικό πρόδρομο υλικό για παραγωγή ινών άνθρακα.

Για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, παρατηρείται πως οι θερμοκρασίες T_1 και T_2 κυμαίνονται περίπου σε όμοια μεγέθη, χωρίς ιδιαίτερες διαφορές. Οι συγκεκριμένες κορυφές απώλειας βάρους συνήθως αποδίδονται στην αρχική απώλεια της υγρασίας και εμφανίζονται στο εύρος 70-110°C. Στο εύρος 120 μέχρι και 250°C δεν παρατηρείται κορυφή (T_2) καθώς το δείγμα δεν περιέχει συγκρυσταλλωμένο νερό, λόγω ότι το νερό δεν είναι διαλύτης του PAN. Στο εύρος 140-220°C πιθανότατα πραγματοποιούνται αντιδράσεις αφυδάτωσης των συμονομερών του AC και IA με σχετικά χαμηλό ρυθμό και απώλεια μάζας μικρότερη του 1%. Η $T_3=265^\circ\text{C}$ οφείλεται στην εξώθερμη αντίδραση κυκλοποίησης των νιτριλομάδων και σε $T=511^\circ\text{C}$ αντιστοιχεί η κορυφή της αποικοδόμησης του πολυμερούς και παρουσιάζεται ως ένα στάδιο. Συγκρινόμενο με το συμπολυμερές που παρασκευάστηκε παλιότερα [ΔΔ Σούλη], η έναρξη κυκλοποίησης παρουσιάζεται κατά 30°C χαμηλότερα με αισθητά μικρότερη απώλεια μάζας (περίπου στο ήμισυ), υποδηλώνοντας την δράση των συμονομερών ως διεγέρτες της κυκλοποίησης. Η τελική απόδοση σε άνθρακα στους $1,000^\circ\text{C}$ είναι $\approx 45\%$ και χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα υψηλή. [22, 72]

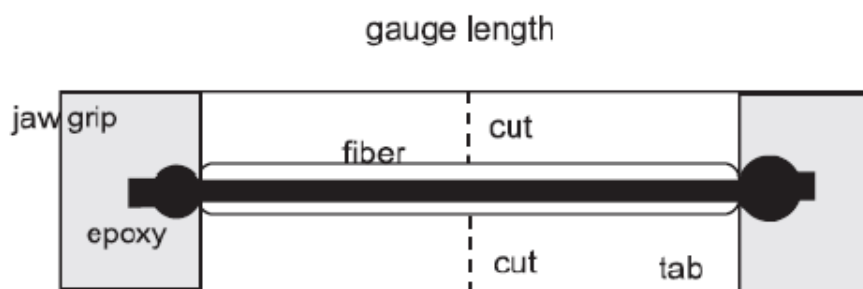
6.8 Δοκιμές εφελκυσμού ινών P(AN-IA-AC)

Η διαδικασία που ακολουθούμε για τις δοκιμές εφελκυσμού των ινών είναι σύμφωνη με το πρότυπο D 2101-79. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε μηχανή εφελκυσμού τύπου «Zwicki 1120», εξοπλισμένη με δυναμόμετρο 10N, σε θερμοκρασία δωματίου. Η διάμετρος των ινών είχε μετρηθεί με μικροσκοπική ανάλυση και μεγέθυνση μεταξύ 400 και 3000.



Εικόνα 41: Μηχανή εφελκυσμού «Zwicki 1120»

Αρχικά γίνεται η προετοιμασία των ινών σε κατάλληλα δοκίμια, με την υποστήριξη της ίνας σε δύσκαμπτο χαρτί το οποίο έχει προσηματισμένο άνοιγμα που ανταποκρίνεται στο ενεργό μήκος του δοκιμίου, με συγκεκριμένες διαστάσεις, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 2101-79. Μία σταγόνα εποξικής κόλλας που στεγνώνει γρήγορα τοποθετείται επάνω στην ίνα και την σταθεροποιεί στα άκρα του χαρτιού. Το χαρτί αυτό πακτώνεται στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και πριν την έναρξη της δοκιμής κόβεται στα προσημασμένα σημεία (κέντρο) ώστε μόνον η ίνα να φέρει το φορτίο που επιβάλλουμε. Τέλος, επιβάλλουμε προοδευτικά μονοαξονική φόρτισή με αυξανόμενο φορτίο μέχρι την τελική θραύση. Σημειώνεται ότι στις ίνες ασκείται προφόρτιση 0.1 N με ταχύτητα προφόρτισης 0.1mm/min για να εξασφαλισθεί ότι οι ίνες είναι τεντωμένες. Το εμβαδόν διατομής των νημάτων υπολογίζεται από το άθροισμα του εμβαδού διατομής των μονοϊνιδίων του κάθε δείγματος. Το ενεργό μήκος των δειγμάτων είναι 47mm και η ταχύτητα φόρτισης 0.2mm/min και 1mm/min.



Εικόνα 42: Σχηματική αναπαράσταση δοκιμίου ινών για πείραμα εφελκυσμού¹ [73]

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα χαρακτηριστικά των ινών που μετρήθηκαν καθώς ακολουθούν και οι γραφικές παραστάσεις Φορτίου - Επιμήκυνσης και Τάσης – Παραμόρφωσης από τις οποίες προέκυψαν.

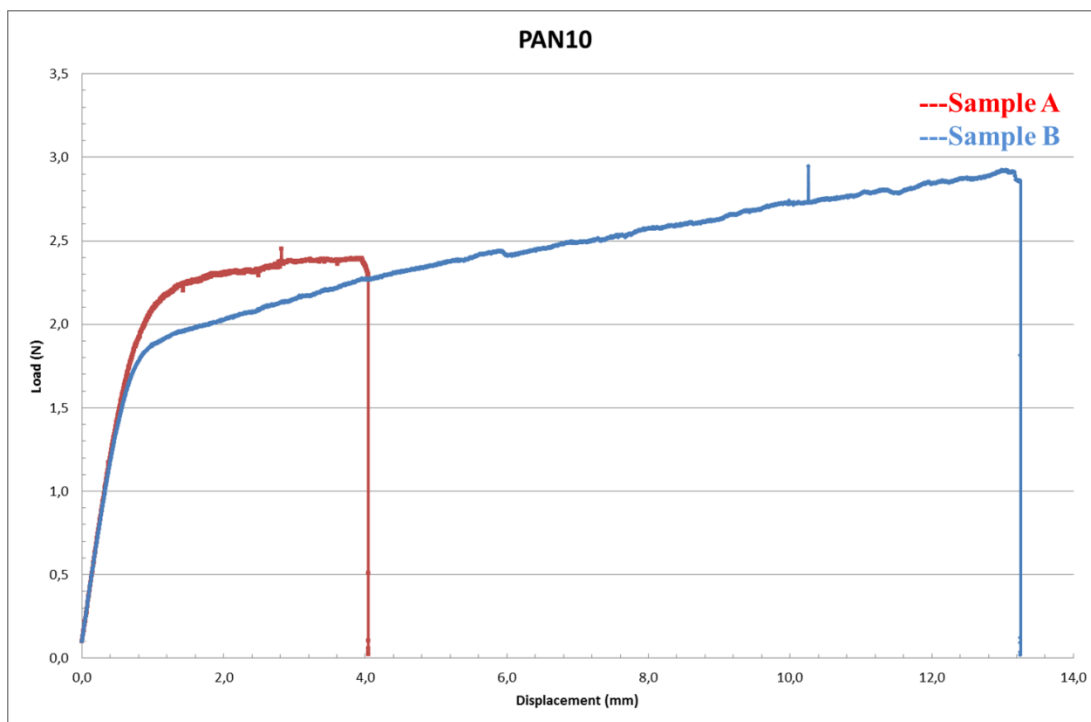
Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά ινών P(AN-IA-AC)

Τύπος ίνας	Δοκίμιο	Αντοχή σε εφελκυσμό [MPa]	Συντελεστής ελαστικότητας [GPa]	Επιμήκυνση θραύσης [%]	Διάμετρος [μm]
PAN10	A	34.7	2.2	8.6	20-40
	B	41.7	2.2	28.2*	20-40
PAN12	A	13.1	1.2	82.2*	20-40
	B	16.1	1.3	17.4	20-40
PAN10: Ίνα συμπολυμερούς P(AN-IA-AC) από την 10 ^η δοκιμή PAN12: : Ίνα συμπολυμερούς P(AN-IA-AC) από την 12 ^η δοκιμή					
*Η τιμή μάλλον είναι εσφαλμένη καθώς οι ίνες είχαν σπάσει αλλά το μηχάνημα συνέχιζε την καταγραφή επιμήκυνσης					

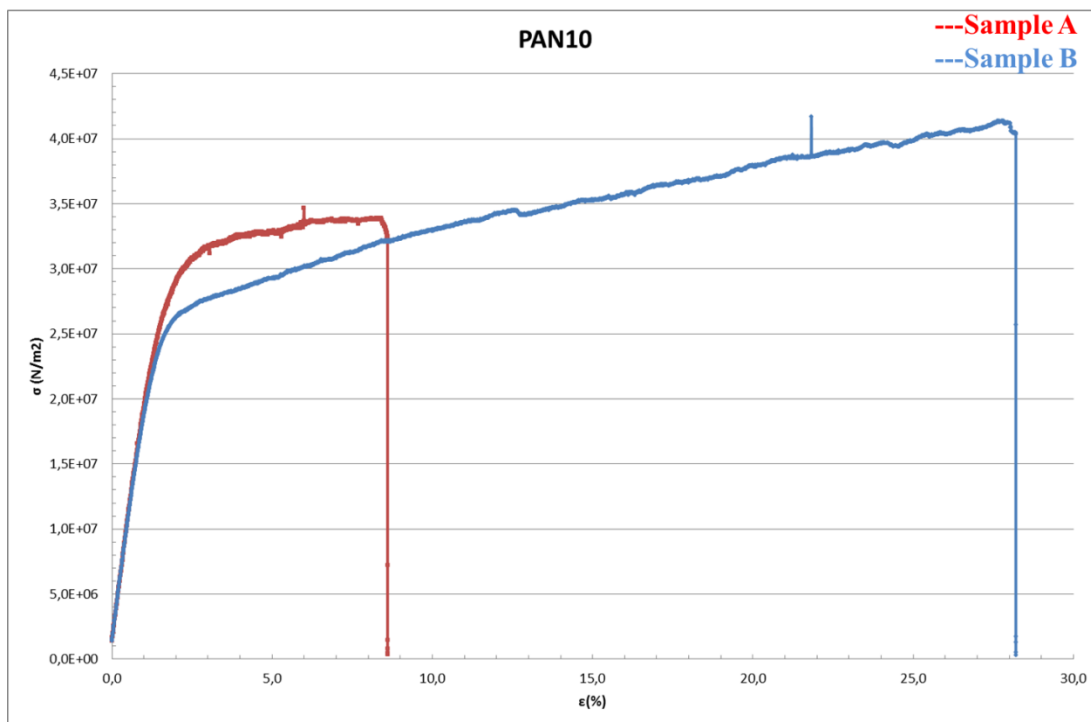
Οι αρχικές ίνες που παρήχθησαν με τη μέθοδο της υγρής ινοποίησης παρουσίαζαν αυξημένη ψαθυρότητα σε βαθμό που να μην μπορούν να μετρηθούν σε δοκιμή εφελκυσμού. Μετά τις αλλαγές στη διάταξη παράχθηκε επανειλημμένα ίνα μεγαλύτερη του ενός μέτρου, με μειωμένη ψαθυρότητα και δυνατότητα μέτρησής της. Η ίνα PAN10 παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και μεγαλύτερο συντελεστή ελαστικότητας σε σύγκριση με την ίνα PAN12, ενώ η PAN12 μεγαλύτερη επιμήκυνση. Η κύρια διαφορά κατά τη διαδικασία παραγωγής των δύο αυτών ινών είναι το επιπλέον στάδιο της PAN12 από το λουτρό τροποποίησης (Κεφάλαιο 6.2.3 Διαδικασία ινοποίησης).

Οι μετρήσεις αυτές αποτελούν μια πρώτη ένδειξη για τις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Σε αυτό το στάδιο παραγωγής, η διάμετρος των ινών κυμαίνεται στα 20 με 30μm, μία αποδεκτή τιμή διαμέτρου πρόδρομης ίνας άνθρακα. Η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί με τη βελτιστοποίηση της διάταξης υγρής ινοποίησης (όπως παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 6.3 Αποτελέσματα - μελλοντικές προτάσεις) καθώς και την χρήση κατάλληλων μεθόδων τροποποίησης του πρόδρομου υλικού.

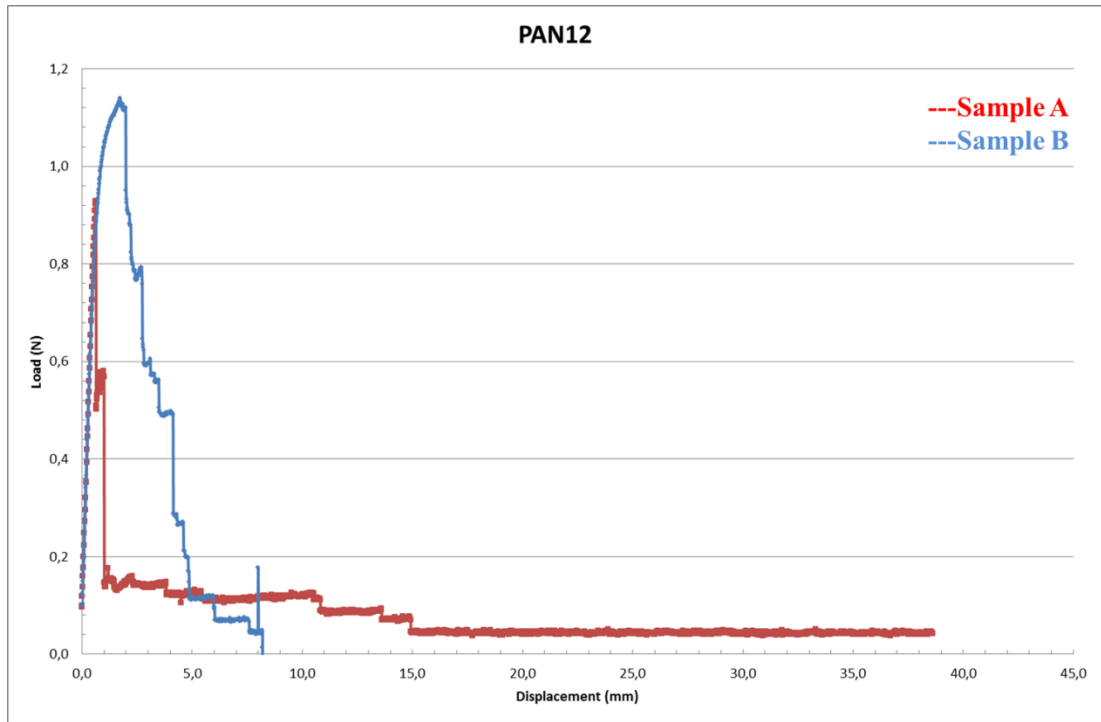
¹ [Μ. Μπάρκουλα, Α. Παυτετης, Σύνθετα υλικά: Χαρακτηρισμός και ιδιότητες, 2011, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



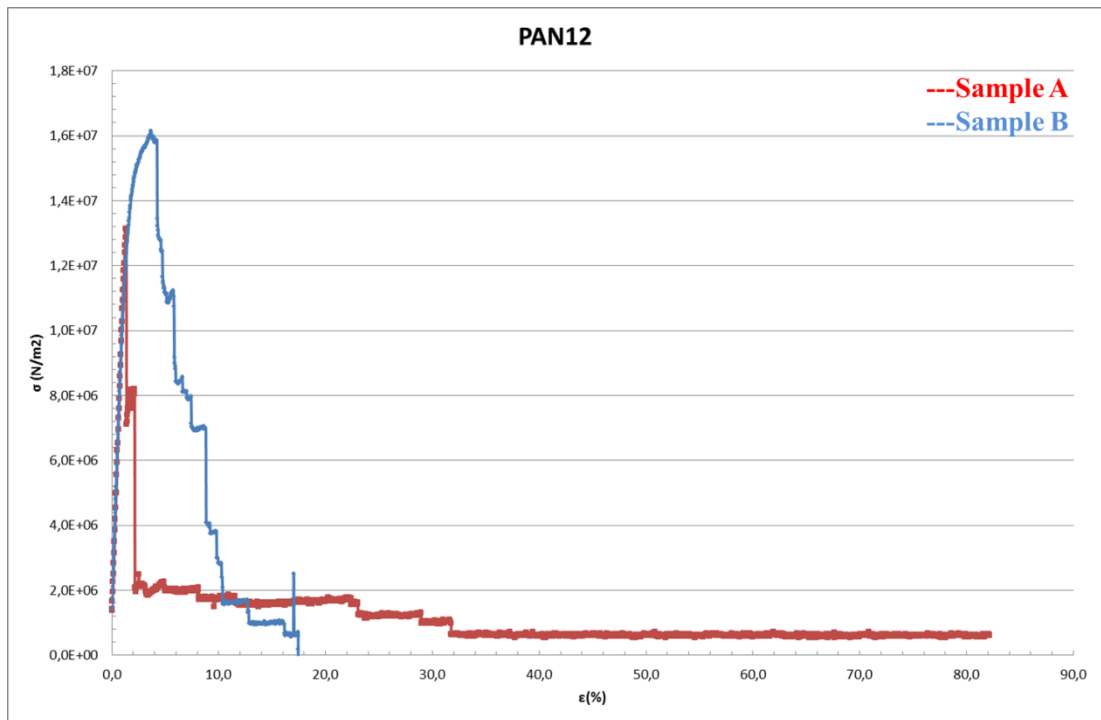
Εικόνα 43: Διάγραμμα Φορτίου – Επιμήκυνσης των PAN10



Εικόνα 44: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης των PAN10



Εικόνα 45: Διάγραμμα Φορτίου – Επιμήκυνσης των PAN12



Εικόνα 46: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης των PAN12

6.9 Αποτελέσματα-μελλοντικές προτάσεις

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα από το σύνολο των δοκιμών που έγιναν. Χαρακτηριστικό όλων των παραγόμενων ινών είναι η ψαθυρότητά τους. Το βασικό ζητούμενο των δοκιμών είναι η επίτευξη παραγωγής συνεχούς ίνας και την βελτιστοποίηση της γραμμής παραγωγής.

Πίνακας 14: Παράμετροι δοκιμών ινοποίησης

Δοκιμή ινοποίησης	T (°C) δ/τος συμπολυμερούς	T (°C) λουτρού κροκίδωσης	T (°C) Λουτρού σταθεροποίησης	T (°C) Λουτρού έκλυσης	U (rpm) αντλίας	Μήκος ίνας (m)
1	56	53	53	26	4.9	<1
2	55	50	50	26	5.6	2
3	39	46	46	26	5.6	<1
4	70	47	48	26	5.2	2
5	52	45	46	26	6.1	<1
6	38	32	33	26	10.8	<1
7	34	32	33	26	10.8	<1
8	49	43	43	26	7.0	<1
9	40	43	43	26	4.5	<1
10	50	41	42	26	4.9	10
11	50	42	43	26	5.2	<1
*12	50	42	43	26	5.2	3

**Στη 12η δοκιμή ακολουθείται το επιπλέον στάδιο από το λουτρό τροποποίησης σε T=90°C*

Οι προαναφερθείσες μετατροπές επιτρέπουν την ομαλή ροή του διαλύματος συμπολυμερούς και την παραγωγή συνεχούς ίνας μήκους μεγαλύτερη των 10m, το οποίο αποτελεί και την μεγαλύτερη συνεχή ίνα που έχει παραχθεί από τη συγκεκριμένη διάταξη. Επίσης, επιτυγχάνεται και η μείωση της ψαθυρότητας με την προσθήκη του λουτρού τροποποίησης όπου εφαρμόζεται στην δοκιμή 12 και τροποποιείται ίνα μήκους 3m.

Μία παράμετρος που επηρεάζει το αποτέλεσμα είναι η θερμοκρασία του διαλύματος στο χωνί τροφοδοσίας, στην αντλία και στον ανοξείδωτο σωλήνα, για την οποία δεν υπάρχει ακριβής έλεγχος στην παρούσα διάταξη. Η προσθήκη και σύνδεση αισθητήρων θερμοκρασίας και θερμαινόμενου μανδύα σε ένα σύστημα αυτόματου ελέγχου θα βελτιστοποιούσε τη διαδικασία και θα επέτρεπε την ρύθμιση και τον έλεγχο της θερμοκρασίας σε κάθε στάδιο.

Η εγκατάσταση του λουτρού τροποποίησης στην υπάρχουσα γραμμή με δυνατότητα ξεχωριστής ρύθμισης της θερμοκρασίας θα συμβάλει στην μείωση της ψαθυρότητας των παραγόμενων ινών. Ο σχεδιασμός και η κατασκευή ενός τρίτου λουτρού διπλών τοιχωμάτων το οποίο θα τροφοδοτείται από διαφορετικό κυκλοφορητή, καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας του (90°C) διαφέρει κατά πολύ από αυτή των λουτρών κροκίδωσης και σταθεροποίησης (30-50°C) είναι μία πρόσθετη αλλαγή.

Η προσθήκη αυτόματου συστήματος τανυσμού και συλλογής της παραγόμενης ίνας θα βελτιστοποιούσε την διαδικασία. Ο τανυσμός της ίνας μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφορεικής ταχύτητας ράουλων και ο έλεγχος της τάνυσης με αισθητήρες τανυσμού (χορεύτριες), τα οποία θα συνδέονται και θα ρυθμίζονται από αυτόματο σύστημα ελέγχου. Το σύστημα συλλογής μπορεί να τροποποιηθεί έτσι ώστε η ίνα να περιτυλίγεται σε όλο το μήκος του ράουλου το οποίο θα ρυθμίζεται με αισθητήρα θέσης και ταχύτητας.

Σημαντική προσθήκη για την υπάρχουσα διάταξη είναι η εγκατάσταση συστήματος απαγωγής μέσω φίλτρων των αερίων κατά μήκος της γραμμής ινοποίησης, καθώς τα αέρια που εκλύονται προέρχονται από οργανικούς διαλύτες και αποτελούν κίνδυνο για την υγεία των χειριστών.

7 Πειραματικό μέρος – Παραγωγή ινών λιγνίνης

7.1 Τροποποίηση της λιγνίνης μέσω όξινης κατεργασίας

Αρχικές δοκιμές ινοποίησης της λιγνίνης Indulin AT, MWV (Softwood Kraft Lignin) έδειξαν ότι απαιτείται τροποποίηση της, για την παραγωγή ινών. Όπως παρουσιάζεται και στο κεφάλαιο ινοποίησης της λιγνίνης, δεν ήταν δυνατή η παραγωγή ινών από μη επεξεργασμένη λιγνίνη. Κρίθηκε λοιπόν σκόπιμο να προηγηθεί χημική τροποποίηση της αρχικής λιγνίνης με βάση διεθνή βιβλιογραφία (Kubo and Kadla et al. 2005), πριν από τη διαδικασία της ινοποίησης.

7.1.1 Αντιδραστήρια

Τα υλικά προμηθεύτηκαν από διαφορετικές εταιρίες. Η λιγνίνη (SKL) προμηθεύτηκε από την Westvaco Corp. (Indulin AT, MWV), το υδροχλωρικό οξύ (HCL S.G. 37%) από την Fisher Chemicals, η σιλικόνη (SiO₂) και το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO, Mn 100,000) από την Sigma Aldrich.

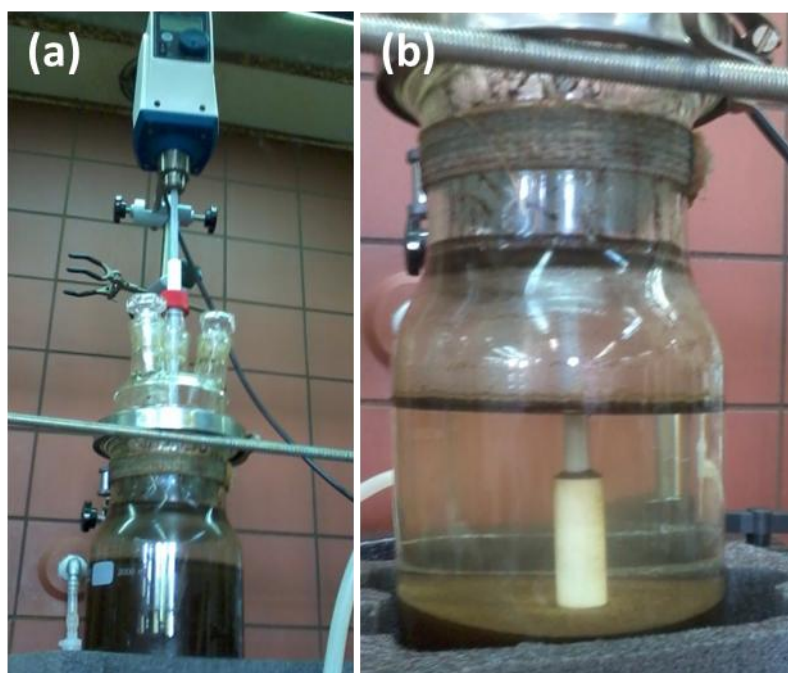
7.1.2 Πειραματική διαδικασία

Αρχικά προετοιμάστηκε διάλυμα 42L υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 1M. Οι απαιτούμενες ποσότητες για την επίτευξη του διαλύματος ήταν 3.5L HCl και 38.5L απεσταγμένο νερό (pH=6.3).

Η λιγνίνη αποπλύθηκε επανειλημμένως με διάλυμα HCl 1M. Για κάθε πλύση χρησιμοποιήθηκαν 300g λιγνίνης και 1 λίτρο διαλύματος, τα οποία τοποθετήθηκαν σε έναν αντιδραστήρα 2 λίτρων με τετράστομη κεφαλή. Επίσης ένας αναδευτήρας με επικάλυψη από Teflon προσαρμόστηκε σε ηλεκτροκινητήρα και κατόπιν εισάχθηκε εντός του αντιδραστήρα μέσω του κεντρικού στομίου. Η κάθε ανάδευση διήρκησε μία ώρα στις 500 rpm, και μετά την ολοκλήρωσή της, το διάλυμα λιγνίνης – HCl αφέθηκε σε ηρεμία ώστε να διαχωριστεί το ίζημα από το υπερκείμενο. Το υπερκείμενο μαζί με την υγρή φάση αφαιρέθηκαν με τη μέθοδο της άντλησης κενού και στη συνέχεια προστέθηκε ένα λίτρο διαλύματος ώστε η διαδικασία να επαναληφθεί.

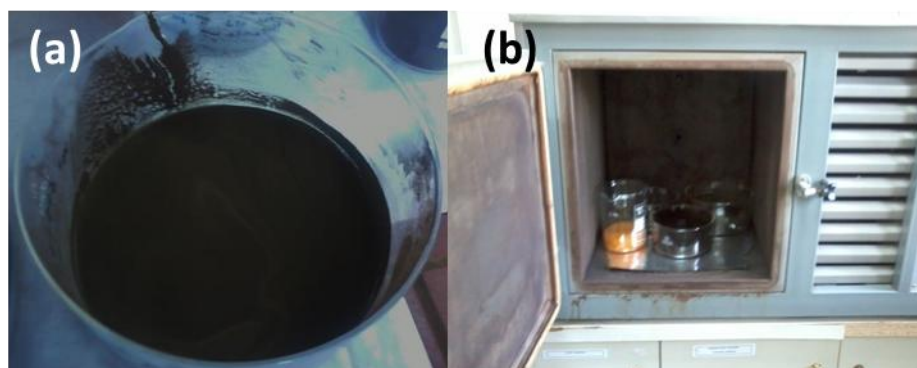


Εικόνα 47: Επισκόπηση της πειραματικής διάταξης για την τροποποίηση της λιγνίνης



Εικόνα 48: Ηλεκτροκίνητος αναδευτήρας προσαρμοσμένος στον γυάλινο αντιδραστήρα (a) και η λιγνίνη εντός του διαλύματος μετά την εβδομή πλύση (b).

Αφού αφαιρέθηκε πλήρως η υγρή φάση το ίζημα λιγνίνης που παρέμεινε τοποθετήθηκε σε δοχείο με μεγάλη επιφάνεια το οποίο με τη σειρά του αποθηκεύτηκε σε απαγωγό όπου και παρέμεινε για να ξηραθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από 48 ώρες το υλικό μεταφέρθηκε σε φούρνο κενού για περαιτέρω ξήρανση, στους 40°C για 24 ώρες. Τελικά το τελικό προϊόν λειοτριβήθηκε σε γουδί ώστε να πάρει τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης.



Εικόνα 49: Η λιγνίνη καθώς ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου (a) και σε φούρνο κενού (b)

Για να παραχθούν 1,000g τροποποιημένης λιγνίνης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 1,800g ατροποποίητης λιγνίνης, τα οποία επεξεργάστηκαν σε έξι παρτίδες (300g κάθε φορά).

7.2 Ινοποίηση λιγνίνης

Η μέθοδος της ινοποίησης μέσω τήγματος για την περίπτωση της λιγνίνης πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η τήξη, ανάμιξη και ομογενοποίηση της λιγνίνης καθώς και μειγμάτων αυτής με τη μετατροπή των υλικών σε κόκκους, μέσω της γραμμής παραγωγής κόκκων (pellet). Στο δεύτερο στάδιο, γίνεται η μετατροπή των κόκκων που παρήχθησαν σε συνεχή ίνα μέσω της διάταξης ινοποίησης τήγματος και την τελική παραγωγή ινών λιγνίνης. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην εταιρία «Dr. Collin GmbH», η οποία παρείχε το κατάλληλο εξοπλισμό για την πραγματοποίηση της ινοποίησης



Εικόνα 50: Γραμμή παραγωγής κόκκων

7.2.1 Εξοπλισμός

Για τη γραμμή παραγωγής κόκκων χρησιμοποιείται:

Δικόχλιος εκβολέας Collin, Type TEACH-LINE ZK25T (κύλινδρος από νιτριδιωμένο χάλυβα, διάμετρο κοχλία 20mm, μήκος κοχλία $25 \times D$, ισχύος 1.96kW, ταχύτητα 5-180rpm, ροπή 94Nm, δυνατότητα μέγιστης παραγωγής 3.5kg/h, χωρητικότητα χωνιού τροφοδοσίας 3.2L, έξι ζωνών).

Αντλία τήγματος (1.2 cm^3 /περιστροφή) η οποία εγγυάται σταθερή έξοδο υλικού, ανεξάρτητα από την ανάστροφη πίεση. Η μονάδα είναι πλήρως εξοπλισμένη με θερμαντικά σώματα και αισθητήρες θερμοκρασίας και κινείται από ηλεκτροκινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος με ολοκληρωμένο μειωτήρα. Μία χειροκίνητη βαλβίδα δύο θέσεων, η οποία βρίσκεται μετά την αντλία, καθοδηγεί τη ροή του τήγματος είτε μέσω της μήτρας ινοποίησης ή μέσω ενός συστήματος παράκαμψης σε μια μήτρα σωλήνα για άμεση εξώθηση υλικού και ελέγχου του.

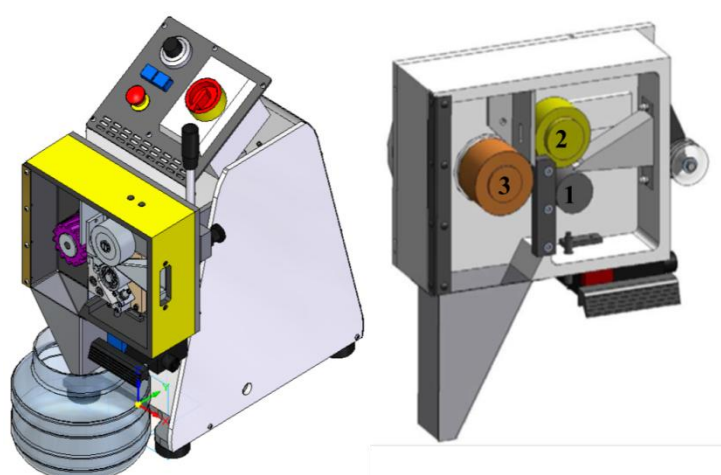


Εικόνα 51: Δικόχλιος εκβολέας και σύστημα ψύξης παραγόμενης ίνας

Σύστημα ψύξης (πλαίσιο αλουμινίου με κάθετη παροχή ψυχρού αέρα μέσω φυσητήρων) και μεταφοράς της ίνας (ιμάντας μεταφοράς με επίστρωση σιλικόνης μήκους 1600mm, και πλάτους 140mm).



Εικόνα 52: Ζώνη ψύξης και κοκκοποιητής



Εικόνα 53: Κύρια τμήματα της μονάδας του κοκκοποιητή

Κοκκοποιητής Collin CSG 171/T.O κοκκοποιητής είναι ένα μηχάνημα γενικής χρήσης για τον θρυμματισμό συνθετικών νημάτων πολυμερών σε κόκκους (μέγιστη διάμετρος νήματος

4mm, μήκος κόκκων 2.5mm, πλάτος κοπής 15mm, ισχύς κινητήρα 370W, μέγιστο αριθμό στροφών 1410/min, δύναμη κοπής 210N). Η μονάδα κοκκοποίησης περιέχει ένα ζεύγος κυλίνδρων εισαγωγής με έναν ραβδωτό, περιστρεφόμενο κάτω κύλινδρο (εικόνα 53,1) και έναν συμπιεσμένο με ελατήρια άνω κύλινδρο με λαστιχένια επένδυση (εικόνα 53, 2). Επίσης, έχει έναν οδηγό νήματος, ένα σταθερό ανάστροφο μαχαίρι και μια περιστρεφόμενη κυλινδρική φρέζα (εικόνα 53, 3).



Εικόνα 54: Διάταξη ινοποίησης

Για τη γραμμή ινοποίησης χρησιμοποιείται:

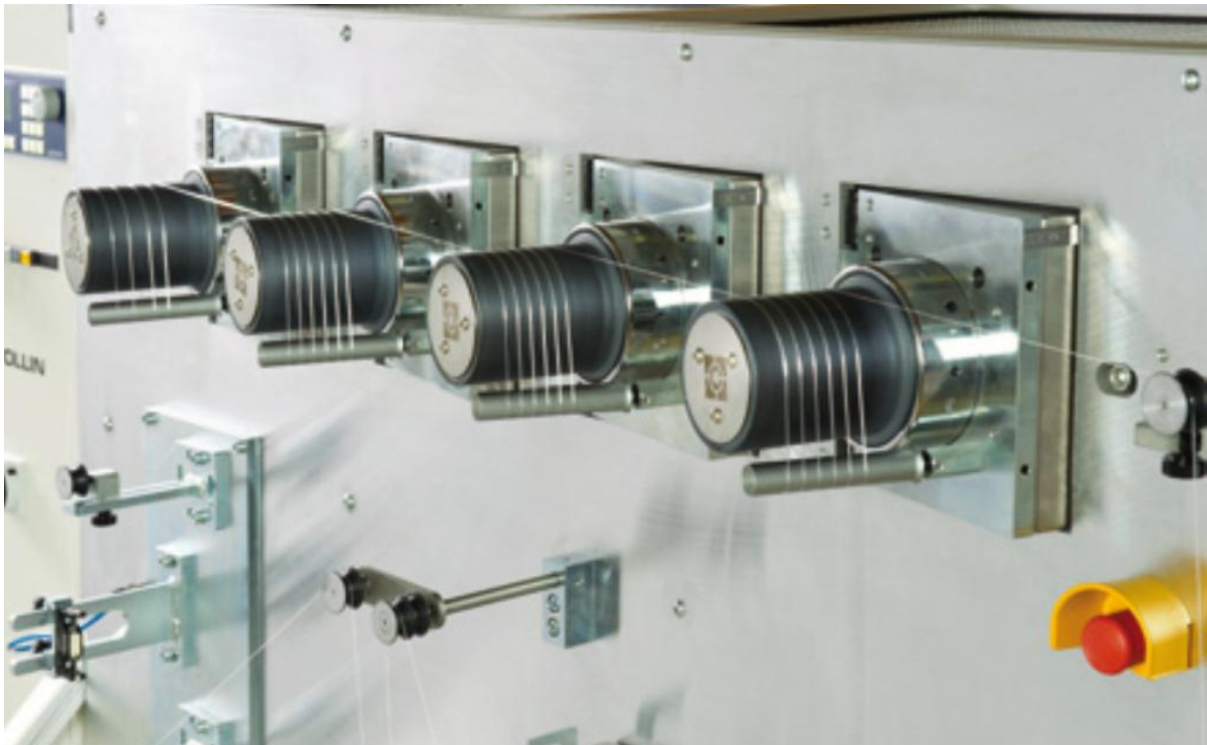
Μονοκόχλιος εκβολέας Collin, Type FT E20T-MP-IS (κύλινδρος από νιτριδιωμένο χάλυβα, διάμετρο κοχλία 20mm, μήκος κοχλία 25×D, ισχύς 1.85kW, ταχύτητα 5-180rpm, ροπή 90Nm, δυνατότητα μέγιστης παραγωγής 3.5kg/h, χωρητικότητα χωνιού τροφοδοσίας 3.2L, έξι ζωνών).

Δοσομετρική αντλία, η οποία επιβάλει αυστηρά όρια ανοχής στην απόδοση του εκβολέα ανεξάρτητα από την συσσωρευόμενη πίεση. Ο έλεγχος της εξόδου του εκβολέα πραγματοποιείται μέσω ελέγχου πίεσης/ταχύτητας. Εκβολέας και αντλία μέτρησης είναι ανεξάρτητες μονάδες ρυθμιζόμενες κατά ύψος, με δυνατότητα το καθένα να χρησιμοποιηθεί εύκολα για ινοποίηση ενός υλικού ή δύο διαφορετικών υλικών. Ο ρύθμιση και ο έλεγχος θερμοκρασίας πραγματοποιείται μέσω θερμαντικών σωμάτων και αισθητήρων θερμοκρασίας. Διαθέτει επίσης χειροκίνητη βαλβίδα δύο θέσεων μετά την αντλία, με την οποία καθοδηγεί τη ροή του τήγματος είτε μέσω της μήτρας ινοποίησης ή μέσω ενός συστήματος παράκαμψης σε μια μήτρα σωλήνα για άμεση εξώθηση υλικού και ελέγχου του.

Φιλιέρα. Ολοκληρωμένο σύστημα μορφοποίησης τήγματος σε ίνα με ενσωματωμένη, πλάκα διακόπτη, φίλτρα τύπου σάντουιτς και φιλιέρα. Η φιλιέρα διαθέτει 12 έως 150 οπές διαμέτρου 0,9mm. Θερμαίνεται από κυλίνδρους αλουμινίου με θερμική μόνωση για υψηλή ακρίβεια θερμοκρασίας.

Κάθετη μονάδα ψύξης. Η μονάδα ψύξης παρεμβάλλεται ακριβώς μετά την εκβολή του υλικού σε ίνα όπου μέσω ελεγχόμενης ροής αέρα που κατευθύνεται κατά μήκος του νήματος το ψύχει. Ο σχεδιασμός των αρθρωτών πλευρικών και μετωπικών πλακών εξασφαλίζει την εύκολη πρόσβαση για την εισαγωγή των νημάτων, καθώς και την αποτελεσματική και σταθερή ψύξη. Η μονάδα ψύξης τοποθετείται σε ξεχωριστό κινητό πλαίσιο που επιτρέπει την προσαρμογή στη μονάδα τανυσμού ή την εξ ολοκλήρου αφαίρεσή του.

Μονάδα μεταφοράς ίνας στο σύστημα τανυσμού. Κεραμικοί οδηγοί τοποθετούνται στη βάση της κάθετης μονάδας ψύξης. ένα κεραμικό ακροφύσιο τροφοδοτεί τη ροή της ινοποίησης η οποία παρέχεται από μια αντλία μέτρησης. μερικά ακόμα ράουλα οδηγούν την παραγόμενη ίνα στο σημείο όπου υπόκειται σε τανυσμό.

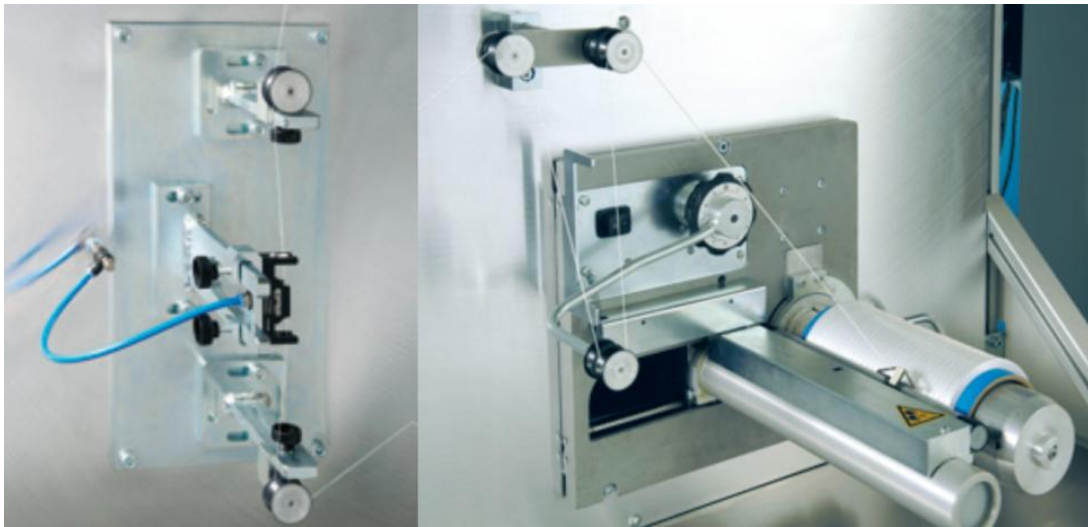


Εικόνα 55: Ράουλα τανυσμού

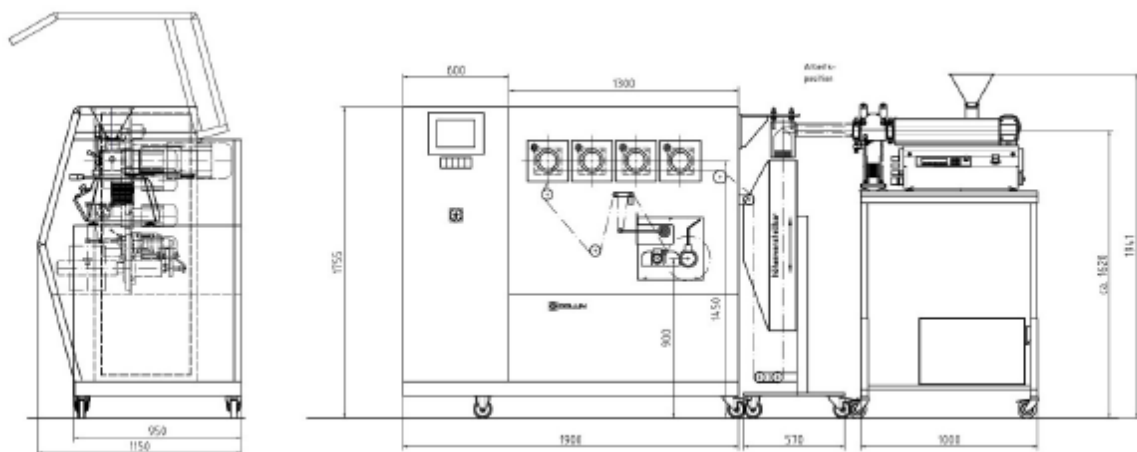
Ράουλα τανυσμού. Στην περιγραφόμενη διάταξη χρησιμοποιούνται τέσσερα συνολικά ράουλα διαμέτρου 100mm και μήκους 130mm. Κάθε ράουλο είναι εξοπλισμένο με μια επιπλέον τροχαλία και επίσης είναι περιστροφικά τοποθετημένο στη βάση του, ώστε να υπάρχει δυνατότητα ρύθμισης της κατάλληλης κάθε φορά θέσης ώστε να εξασφαλίζεται ο απαιτούμενος τανυσμός. Η κίνηση του στοιχείου εξασφαλίζεται από κινητήρα εναλλασσόμενου ρεύματος, ο οποίος έχει εύρος ταχύτητας 50 – 800 m/min. Το πίσω μέρος των ράουλων θερμαίνεται επαγωγικά έως τους 250°C, ώστε να επιτρέπονται διαδικασίες

τανυσμού ή χαλάρωσης και η επιφάνειά τους είναι επενδυμένη με κεραμικό υλικό. Ο έλεγχος της ταχύτητας και της θερμοκρασίας τοποθετούνται σε διαφορετικό πίνακα.

Σύστημα περιτύλιξης και συλλογής νήματος. Οι ίνες τροφοδοτούνται από δύο αδρανή ράουλα και περιτυλίγονται σε νήμα μέσω ρυθμιζόμενης συχνότητας. Στη συνέχεια το νήμα τροφοδοτείται μέσω κυλινδρικών οδηγών και διερχόμενο από αισθητήρα τάσης «χορεύτρια» ρυθμίζεται η ταχύτητα και η τάση του αυτόματα. Η περιτύλιξη του πυρήνα (διατομής 94mm) ασφαρίζεται με σύστημα γρήγορου σφιγκτήρα για εύκολη αλλαγή. Η μέγιστη ταχύτητα συλλογής είναι 800m/min, η τάση του νήματος από 20 έως 150 cN, μήκος του κορμού περιτύλιξης 290mm, και μέγιστη διάμετρο περιτύλιξης 250mm.



Εικόνα 56: Σύστημα περιτύλιξης και συλλογής νήματος



Εικόνα 57: Μηχανολογικό σχέδιο γραμμής ινοποίησης

7.2.2 Αντιδραστήρια

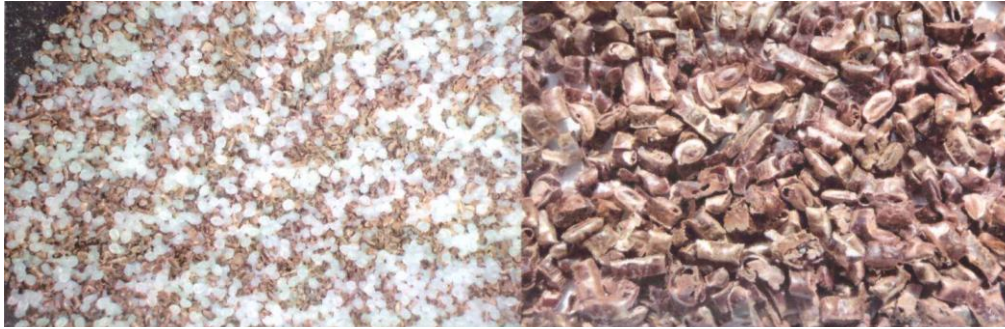
Η Softwood Kraft Lignin (SKL) προμηθεύτηκε από την Westvaco Corp. (Indulin AT, MWV). Η λιγνίνη πλύθηκε επαναλαμβανόμενα με υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης 1M (HCL S.G. 37%, Fisher Chemicals) με σκοπό την ανταλλαγή ιόντων νατρίου, στη συνέχεια ακολούθησε ξήρανση σε φούρνο κενού με σιλικόνη και τελικά λειοτριβήθηκε σε πορσελάνινο γουδί ώστε να μετατραπεί σε λεπτόκοκκη σκόνη. Το οξείδιο του πολυαιθυλενίου (PEO, Mn 100,000, Sigma Aldrich), το πολυπροπυλένιο (PP HP552R) και το συμπολυμερές αιθυλενίου και οξικού βινυλίου (EVA ELVAX), χρησιμοποιήθηκαν όπως παρελήφθησαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

5.2.3 Διαδικασία ινοποίησης

Αρχικά χρησιμοποιείται μη τροποποιημένη λιγνίνη (Indulin AT) και μείγματα αυτής, ώστε να διαπιστωθεί η δυνατότητα ινοποίησης μιας ευρέως εμπορικά διαθέσιμης λιγνίνης. Η λιγνίνη θερμαίνεται πριν την ανάμειξη στους 80°C υπό κενό για 24h, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν πτητικές ουσίες. Η μη τροποποιημένη λιγνίνη (Indulin AT), σε θερμοκρασία εκβολής 182°C παρουσιάζει έντονο αφρισμό και δεν δύναται να μετατραπεί σε κόκκους. Στη συνέχεια αναμιγνύεται μη τροποποιημένη λιγνίνη (INDULIN) με πολυπροπυλένιο (PP) σε διάφορες αναλογίες (20/80, 50/50 και 80/20). Το μίγμα εμφανίζει διαχωρισμό στη δοσομετρική μονάδα και για την ελαχιστοποίηση του διαχωρισμού χρησιμοποιούμε ένα κοχλία δοσομετρίας (δυνατότητα δοσομετρητή για διπλό κοχλία). Το μίγμα INDULIN/PP εμφανίζει μη συμβατή δομή και με αύξηση του ποσοστού της λιγνίνης αυξάνεται και ο αφρισμός του μίγματος (εικόνα 58). Επίσης εμφανίζει «γενειάδα» στο χείλος της μήτρας εκβολής που δυσκολεύει την συνεχή κοκκοποίηση του υλικού. Τέλος κατά τη διάρκεια της διεργασίας υπάρχει έντονη εκπομπή πτητικών ουσιών. Τελικά επιτυγχάνεται παραγωγή κόκκων μίγματος INDULIN/PP 25/85 κ.β.



Εικόνα 58: Σωλήνας από INDULIN/PP κατά τη προσπάθεια κοκκοποίησης

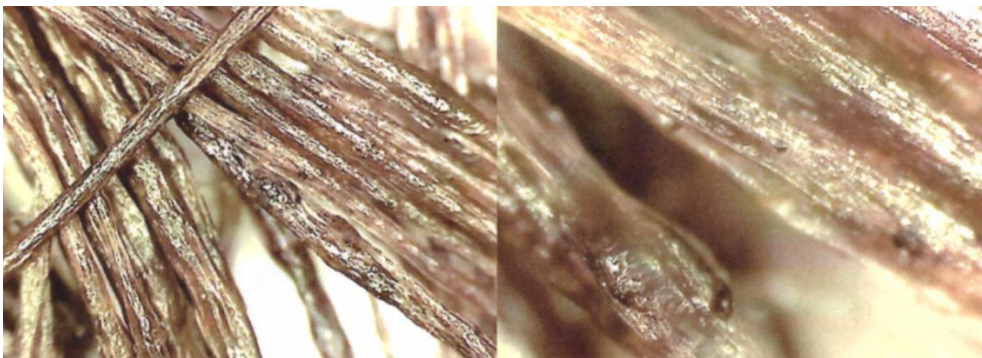


Εικόνα 59: Μίγμα INDULIN/PP πριν και μετά την κοκκοποίηση

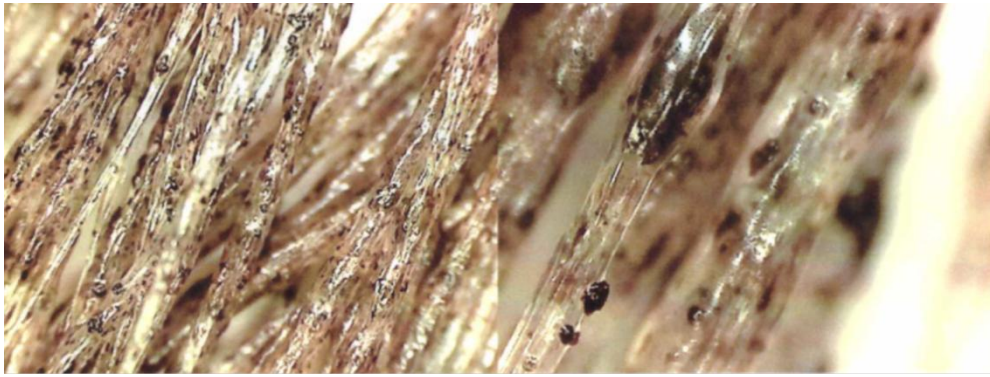
Στη συνέχεια χρησιμοποιούνται οι παραγόμενοι κόκκοι στη γραμμή ινοποίησης για την μετατροπή τους σε ίνα. Πραγματοποιούνται δοκιμές δύο διαφορετικών περιεκτικότητων, PP/INDULIN 85/25 κ.β. σε $T=210^{\circ}\text{C}$ και PP/INDULIN 50/50 κ.β. σε $T=214^{\circ}\text{C}$., και η επεξεργασία και των δύο υλικών γίνεται με το μονοκόχλιο εκβολέα. Παρά την ξήρανση της λιγνίνης, σε φούρνο κενού για 24h, τα υλικά εμφανίζουν φυσαλίδες. Μετά την εκβολή των υλικών από την φιλέρα εμφανίζουν έντονη ανομοιομορφία, συσσωματώματα και δεν καθίσταται δυνατός ο τανυσμός στο επόμενο στάδιο και την τελική συλλογή, καθώς με ελάχιστη τάση τανυσμού οι παραγόμενες ίνες θραύονται.



Εικόνα 60: Έξοδος υλικού από τη φιλέρα και από βαλβίδα της αντλίας στη δεύτερη θέση



Εικόνα 61: PP/INDULIN 85/25 κ.β



Εικόνα 62: PP/INDULIN 50/50 κ.β.

Μετά την δοκιμή της ακατέργαστης λιγνίνης χρησιμοποιήθηκε λιγνίνη η οποία υπέστη κατεργασία με αραιό διάλυμα HCl, όπως περιγράφεται παραπάνω. Η επεξεργασμένη λιγνίνη θερμάνθηκε στους 160°C υπό κενό για 30 λεπτά πριν την ανάμειξη, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν πτητικές ουσίες. Τα μείγματα της λιγνίνης με το PP και το PEO ζυγίσθηκαν και αναμείχθηκαν χειροκίνητα στις διάφορες αναλογίες.



Εικόνα 63: Θερμική επεξεργασία της λιγνίνης υπό κενό και ανάμειξη του μείγματος

Επαναλαμβάνεται η μετατροπή των μειγμάτων της λιγνίνης σε μορφή κόκκων, με τη χρήση του ίδιου εξοπλισμού με αυτό των αρχικών δοκιμών.

Παρακάτω παραθέτονται όλες οι αναλογίες ανάμειξης (κ.β.) της λιγνίνης με τα δυο πολυμερή.

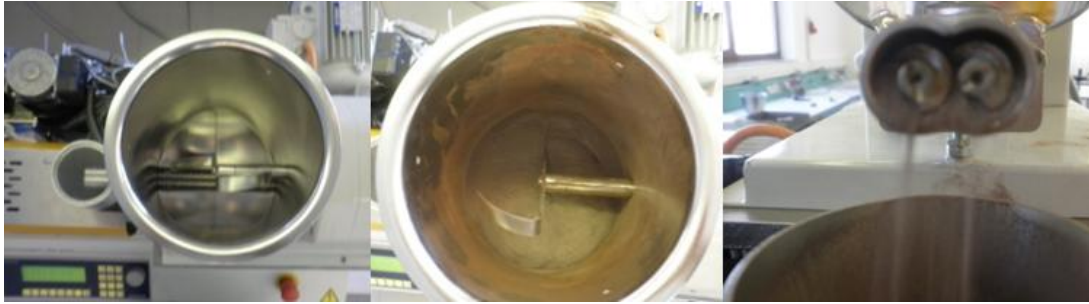
Αναλογία 50% λιγνίνη και 50% PEO συνολικής μάζας 500g (L/PEO 50/50).

Αναλογία 40% λιγνίνη και 60% PEO συνολικής μάζας 417g (L/PEO 40/60).

Αναλογία 50% λιγνίνη και 50% PP συνολικής μάζας 500g (L/PP 50/50).

Αναλογία 20% λιγνίνη και 80% PP συνολικής μάζας 620g (L/PP 20/80).

Για τα δείγματα της λιγνίνης με το PEO χρησιμοποιήθηκε δικόχλιο σύστημα για το χωνί τροφοδοσίας (εικόνα 64), καθώς και τα δύο υλικά είναι σε μορφή σκόνης.



Εικόνα 64: Το μείγμα L/PEO 40/60 στο χωνί τροφοδοσίας και ο δικόχλιος

Για το δείγμα L/PEO 50/50, η θερμοκρασία εκβολής ήταν 240°C και το αποτέλεσμα ήταν ένας κολλώδης σωλήνας, ο οποίος ήταν αδύνατο να κοπεί και να μετατραπεί σε κόκκους. Όταν αυξήθηκε το εύρος της ψυχόμενης ζώνης, επιτεύχθηκε η παραγωγή κάποιων κόκκων, αλλά εξακολουθούσαν να κολλάνε μεταξύ τους. Ωστόσο, η διασπορά στην περίπτωση αυτή ήταν ενισχυμένη.



Εικόνα 65: Το μείγμα L/PEO 50/50 με θερμοκρασία εκβολής 240°C

Το δείγμα L/PEO 40/60 παρουσίασε επίσης πολύ καλή διασπορά, με θερμοκρασία εκβολής 150°C . Το αποτέλεσμα ήταν ένας σωλήνας με πολύ καλή επιφάνεια, ο οποίος μπορούσε εύκολα να μετατραπεί σε κόκκους χωρίς να σχηματίζουν συσσωματώματα. Μόνο ένα μικρό τμήμα του σωλήνα δεν μπορούσε να κοπεί.



Εικόνα 66: Το μείγμα L/PEO 40/60 με θερμοκρασία εκβολής στους 150°C



Εικόνα 67: Μείγμα L/PEO στη γραμμή παραγωγής κόκκων σε συνεχή παραγωγή

Αρχικά, για την ανάμειξη της λιγνίνης με το PP έπρεπε να προσαρμοστεί μονός κοχλίας στο χωνί τροφοδοσίας, καθώς η λιγνίνη ήταν σε μορφή σκόνης ενώ το PP σε σφαιρικούς κόκκους.



Εικόνα 68: Δικόχλιο και μονοκόχλιο στοιχείο χωνιού τροφοδοσίας

Για το δείγμα L/PP 50/50 η θερμοκρασία εκβολής ήταν 240°C και το αποτέλεσμα ήταν ένας σωλήνας με τραχιά επιφάνεια και κενά στο εσωτερικό του. Σε αυτή την περίπτωση η μετατροπή σε κόκκους πραγματοποιήθηκε εύκολα, όμως η διασπορά ήταν κακή και παρουσίασε μεγάλη ανομοιογένεια.



Εικόνα 69: Το μείγμα L/PP 50/50 με θερμοκρασία εκβολής στους 240°C

Για το δείγμα L/PP 20/80 η θερμοκρασία εκβολής ήταν 195°C και το αποτέλεσμα ήταν παρόμοιο με αυτό της περίπτωσης L/PP 50/50, δηλαδή τραχιά επιφάνεια με κενά στο

εσωτερικό και κακή διασπορά. Οι κόκκοι που παρήχθησαν ακολούθησαν ακόμα μια φορά τη διαδικασία εκβολής στην ίδια θερμοκρασία, ώστε να αυξηθεί η ομοιογένεια του δείγματος.



Εικόνα 70: Το μείγμα L/PP 20/80 κατά τη δεύτερη διαδικασία εκβολής στους 195°C

Μετά την πραγματοποίηση της διαδικασίας της δεύτερης εκβολής, το αποτέλεσμα ήταν για μια ακόμη φορά ένας σωλήνας με τραχιά επιφάνεια και εσωτερικά κενά. Η διασπορά αυτή τη φορά ήταν πιο καλή, αλλά εξακολουθούσε να κυμαίνεται σε μη ικανοποιητικά επίπεδα.

Το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων συμπεριελάμβανε την ινοποίηση των μειγμάτων της τροποποιημένης λιγνίνης. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό είναι αυτός που χρησιμοποιήθηκε και στις αρχικές δοκιμές, με την προσθήκη συστήματος απαγωγής των παραγόμενων αερίων. Οι παραγόμενοι κόκκοι του πρώτου σταδίου χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή ινών.



Εικόνα 71: Χοάνη τροφοδοσίας, σύστημα απαγωγής αερίων και φιλιέρα



Εικόνα 72: Θερμαινόμενα ράουλα μεταφοράς ίνας και σύστημα περιτύλιξης

Αρχικά χρησιμοποιούνται οι κόκκοι ανάμειξης L/PEO 50/50 και η θερμοκρασία μήτρας ρυθμίζεται στους 240°C. Οι εξαγόμενες ίνες είναι αρκετά κολλώδεις με αποτέλεσμα μετά την έξοδο από την φιλιέρα να συσσωματώνονται και να δημιουργούν ένα συμπαγές υλικό.

Επίσης οι μηχανικές του ιδιότητες δεν επιτρέπουν την επιβολή τάσης, οπότε το δείγμα δεν ινοποιείται επιτυχώς.



Εικόνα 73: Αποτέλεσμα ινοποίησης του μείγματος L/PEO 50/50 στους 240°C

Επαναλαμβάνεται η δοκιμή του L/PEO 50/50 σε διαφορετική θερμοκρασία (160°C) με αποτέλεσμα ίνες που δεν συσσωματώνονται μετά την έξοδο από τη φιλιέρα, αλλά δεν φέρουν την ικανότητα τάνυσης. Η ινοποίηση δεν ολοκληρώνεται και τελικώς παράγονται ομοιογενείς ίνες χωρίς τανυσμό.



Εικόνα 74: Αποτέλεσμα ινοποίησης του μείγματος L/PEO 50/50 στους 160°C

Κατόπιν χρησιμοποιούνται οι κόκκοι ανάμειξης L/PEO 40/60 και θερμοκρασία μήτρας 150, 170, 190, 220°C. Το αποτέλεσμα για τους 220°C και 190°C είναι ένα συσσωμάτωμα ιών καθώς το υλικό είναι κολλώδες μετά την έξοδο από τη φιλιέρα. Για τους 150°C και 170°C δεν είναι κολλώδες το υλικό και παράγονται ομοιογενείς ίνες που δεν έχουν αντοχή για τανυσμό. Επίσης παρουσιάζουν πολύ μικρότερη ψαθυρότητα σε σύγκριση με τις προηγούμενες περιπτώσεις.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάμειξη L/PEO/EVA 20/30/50 στους 150°C με αποτέλεσμα ομοιογενείς ίνες, με αυξημένη ολκιμότητα, οι οποίες υπόκεινται και σε ελαφρύ τανυσμό αλλά δεν επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση της διεργασίας στη μονάδα αυτόματης συλλογής καθώς η ίνα τέμνεται στο τρίτο θερμαινόμενο ράουλο μεταφοράς.

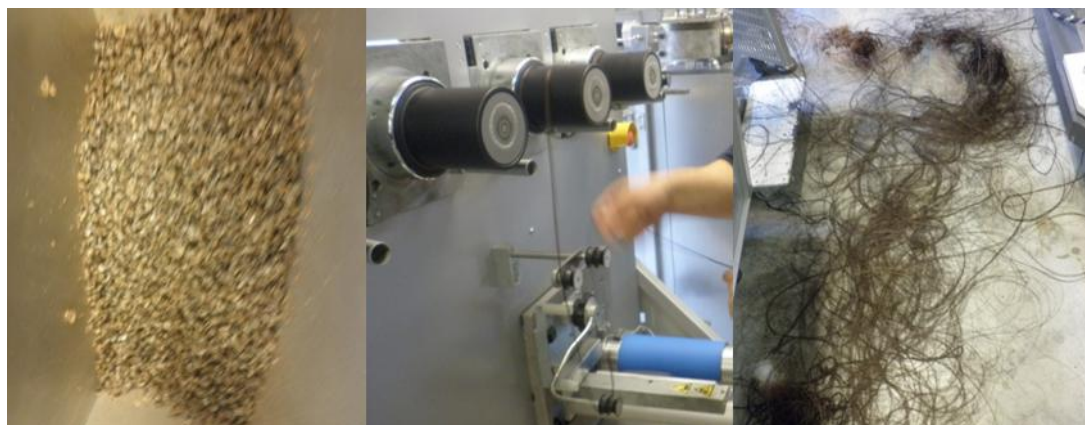


Εικόνα 75: Αποτέλεσμα ινοποίησης του μείγματος L/PEO/EVA 20/30/50 στους 150°C



Εικόνα 76: Από αριστερά στα δεξιά, L/PEO/EVA 20/30/50 στους 150°C, L/PEO 40/60 στους 150°C και L/PEO 50/50 στους 170°C

Στη συνέχεια χρησιμοποιούνται οι κόκκοι της ανάμιξης L/PP 50/50 και η θερμοκρασία εκβολής ρυθμίστηκε στους 240°C. Το υλικό που παράγεται είναι αρκετά ψαθυρό και αστοχεί στο δεύτερο ράουλο, όταν του επιβάλεται τάση. Επιπρόσθετα η λιγνίνη και το PP δεν αναμειγνύονται ικανοποιητικά, παρουσιάζοντας ανομοιογένεια και ατέλειες.



Εικόνα 77: Η αναλογία L/PP 50/50 με θερμοκρασία εκβολής 240°C

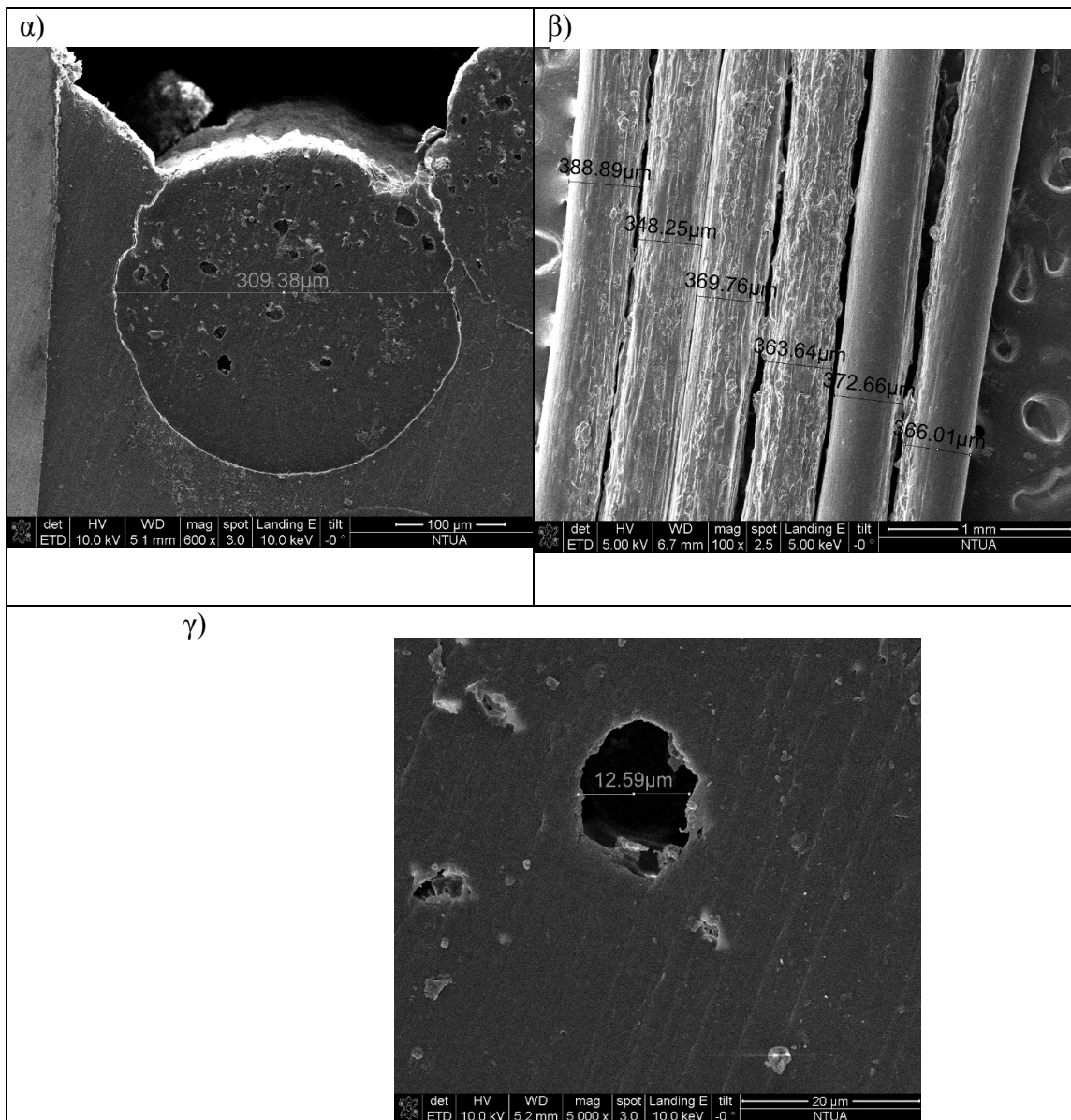
Τελευταία χρησιμοποιήθηκε η ανάμιξη L/PP 20/80 και η θερμοκρασία εκβολής ρυθμίστηκε στους 215°C, αλλά το αποτέλεσμα ήταν το ίδιο με αυτό της αναλογίας L/PP 50/50 στους 240°C.



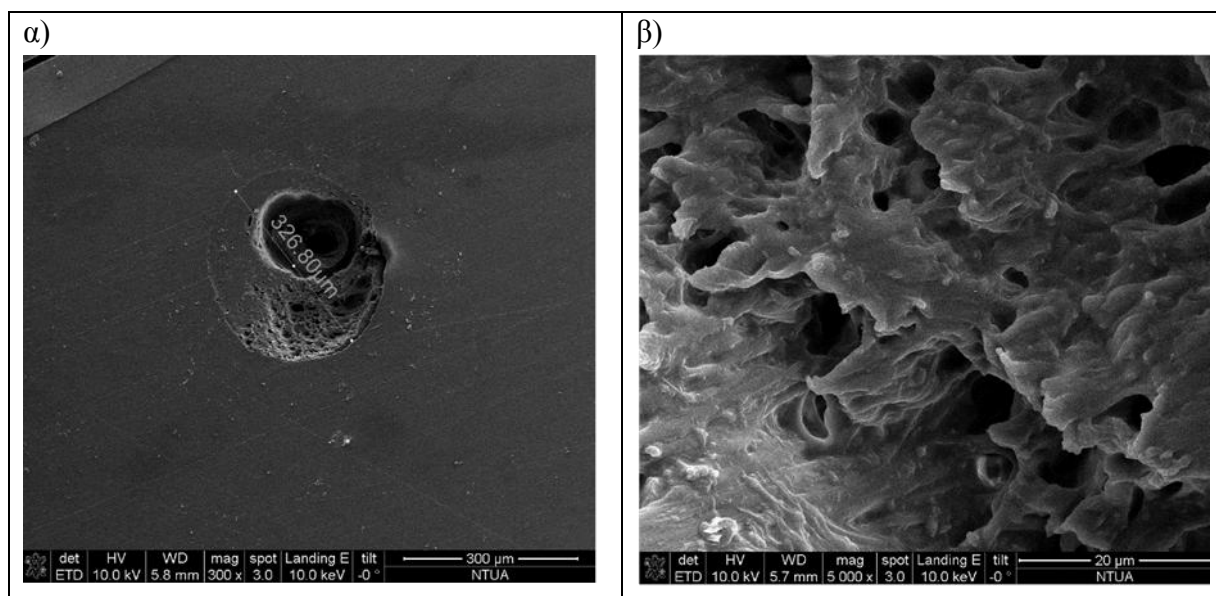
Εικόνα 78: Σπασμένες ίνες του μείγματος L/PP 20/80 στους 195°C

7.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM)

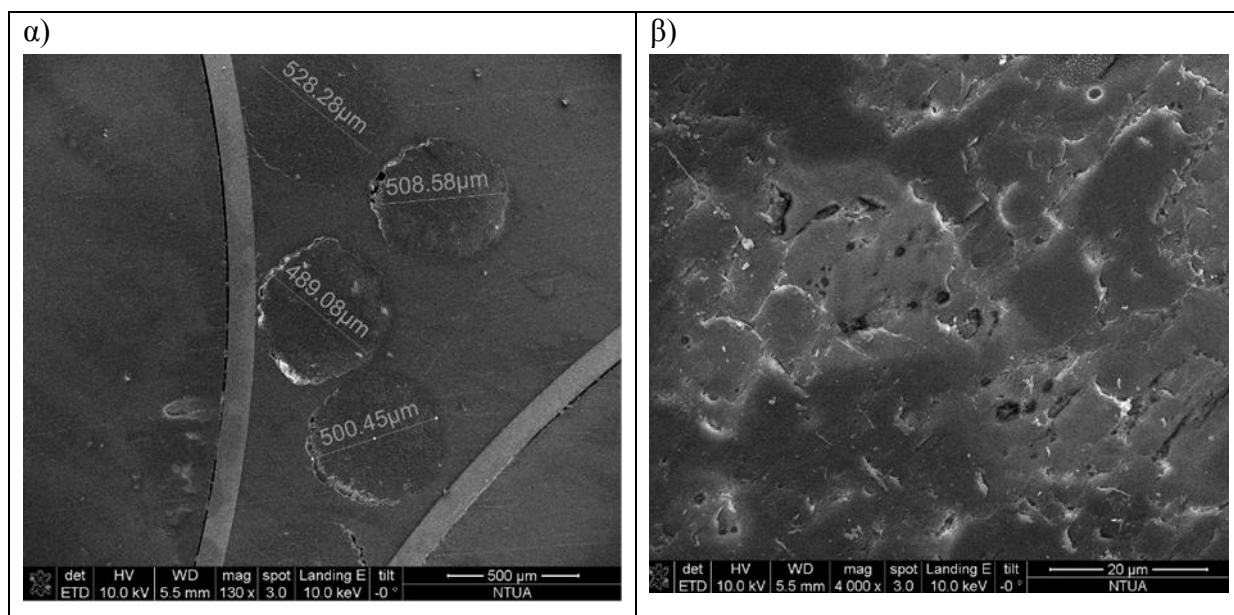
Η μορφολογία των ινών προσδιορίστηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης διέλευσης (SEM) χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο Nova NanoSEM 230 (FEI company) με νήμα βολφραμίου. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (SEM) του κάθε δείγματος. Για κάθε μείγμα λιγνίνης/πλαστικοποιητή παρατίθενται η διατομή της ίνας ενώ για μερικές περιπτώσεις και η διαμήκη εικόνα της.



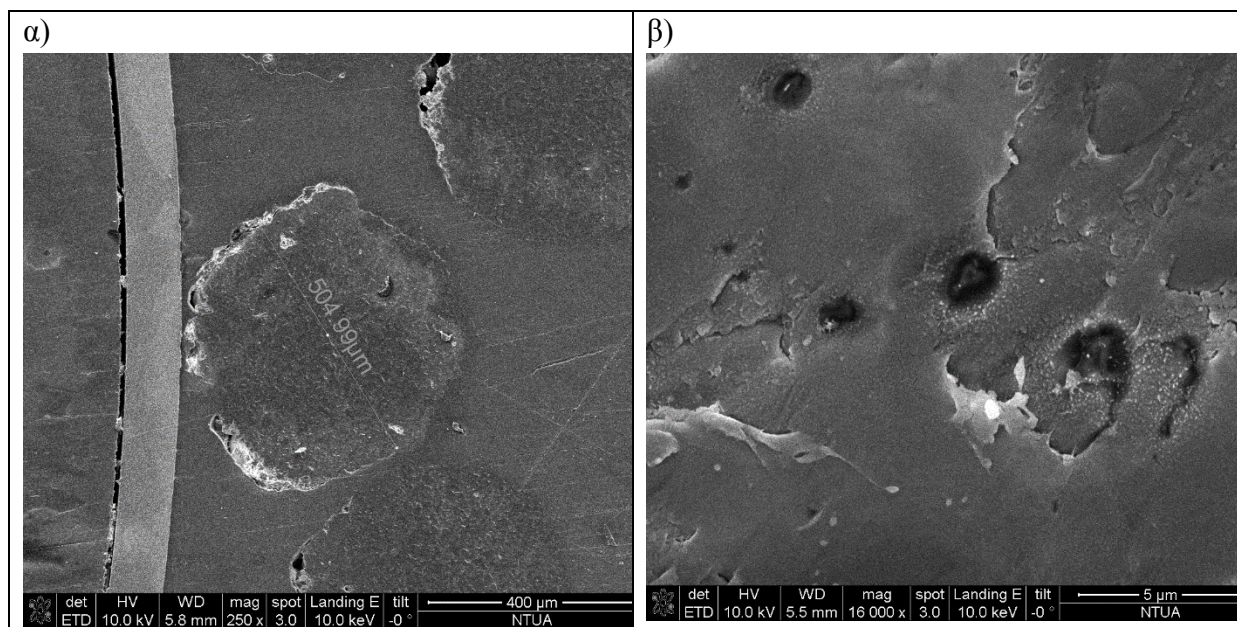
Εικόνα 79: Ίνες λιγνίνης/PEO (50/50): α) διατομή, β) διαμήκη εικόνα και γ) επιφάνεια ινών



Εικόνα 80: Ίνες λινίνης/PEO/EVA (20/30/50): α) διατομή και β) επιφάνεια ινών



Εικόνα 81: Ίνες λινίνης/PP (50/50): α) διατομή και β) επιφάνεια ινών



Εικόνα 82: Ίνες λιγνίνης/PP (20/80): α)διατομή και β) επιφάνεια ινών.

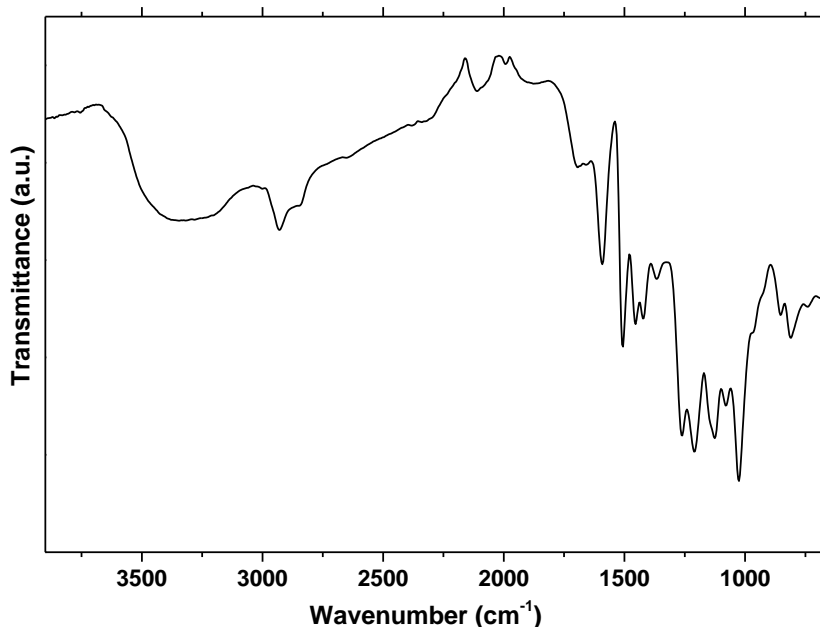
Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζεται η διατομή των ινών των μειγμάτων που εξετάζονται.

Δείγμα	Διατομή (nm)
Λιγνίνη/PEO (50/50)	300-380
Λιγνίνη/PEO/EVA (20/30/50)	320-350
Λιγνίνη/PP (50/50)	480-500
Λιγνίνη/PP (20/80)	470-500

Σε όλες τις περιπτώσεις δειγμάτων που μελετώνται, συμπεραίνεται πως επειδή δεν ασκήθηκε τανυσμός κατά την εξαγωγή των ινών, η προκύπτουσα διατομή είναι μεγάλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η διάμετρο ινών λιγνίνης κυμαίνεται από 10-25 μm περίπου. [75] Οι ίνες έχουν τραχεία επιφάνεια με κενά όπως φαίνεται στη διατομή τους. Η ασυμβατότητα των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μειγμάτων μπορεί να είναι μια αιτία για την εμφάνιση τόσων ανωμαλιών στις ίνες. Για παράδειγμα στην περίπτωση της ίνας Λιγνίνης/PEO/EVA (εικόνα 80) στο εσωτερικό της ίνας εμφανίζονται κενά και ατέλειες που οφείλονται στην ανομοιογένεια της ίνας.

7.4 Φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό (FTIR)

Στη παρούσα εργασία ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας υπερέυθρου (FT-IR) πραγματοποιήθηκε με το όργανο Cary 630, της Agilent. Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα IR λιγνίνης (Indulin AT) και επεξεργασμένης λιγνίνης (Indulin AT) με διάλυμα HCl 1M.



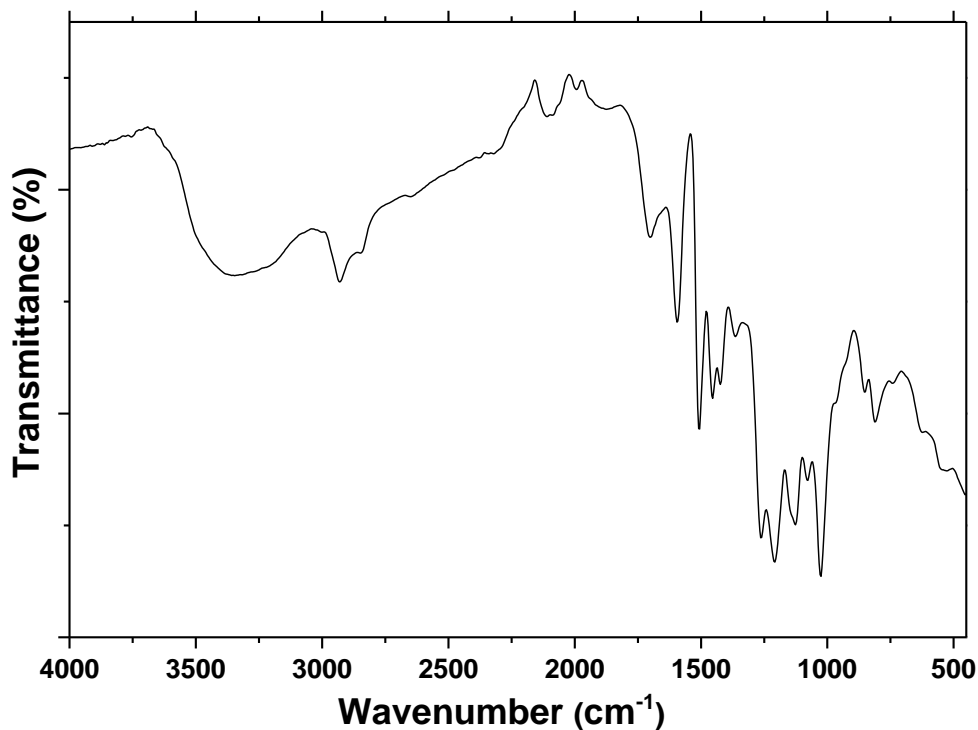
Εικόνα 83: Χαρακτηριστικό φάσμα IR λιγνίνης (Indulin AT)

Το χαρακτηριστικό φάσμα της λιγνίνης εμφανίζει μία ευρεία ζώνη στα 3000-3600 cm^{-1} , που αποδίδεται στις ομάδες υδροξυλίου σε φαινολικές και αλειφατικές δομές, και οι ζώνες που επικεντρώνονται γύρω από τους 2975-2945 cm^{-1} , κυρίως προκύπτουν από εκτάσεις δεσμών C-H σε αρωματικές ομάδες μεθοξυλίου και μεθυλομάδες και ομάδες μεθυλενίου των πλευρικών αλυσίδων.

Οι πιο χαρακτηριστικές ζώνες της λιγνίνης εμφανίζονται σε φάσμα IR, περίπου στους 1510 και 1600 cm^{-1} (δονήσεις αρωματικού δακτυλίου) και μεταξύ 1470 έως το 1460 cm^{-1} (παραμορφώσεις C-H και δονήσεις αρωματικών δακτυλίων). Η ένταση αυτών των ζωνών, ωστόσο, επηρεάζεται έντονα από τις γειτονικές λειτουργικές ομάδες.

Η χαμηλή απορρόφηση γύρω στους 1650 cm^{-1} , δίνοντας ασυμμετρία και διεύρυνση, ακολουθούμενη από μία πιο έντονη περιοχή στους 1600 cm^{-1} , μπορεί να προέρχεται από υδατάνθρακες και ακαθαρσίες καθώς και από το νερό που σχετίζεται ενδομοριακά με τη λιγνίνη. Το φάσμα γίνεται πιο πολύπλοκο μετά την περιοχή των 1400 cm^{-1} με συμβολή διάφορων δονήσεων δεσμών. Η περιοχή αυτή χρησιμοποιείται συνήθως για το χαρακτηρισμό της δομής της λιγνίνης, καθώς οι απορροφήσεις διαφέρουν ανάλογα με τη περιεκτικότητα στις τρεις διαφορετικές δομικές μονάδες της λιγνίνης (G,S,H). [76]

Όπως έχει αναφερθεί, η λιγνίνη που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των μειγμάτων ξεπλύθηκε με διάλυμα HCl 1M με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών. Παρακάτω παρουσιάζεται το φάσμα της λιγνίνης μετά την όξινη επεξεργασία.

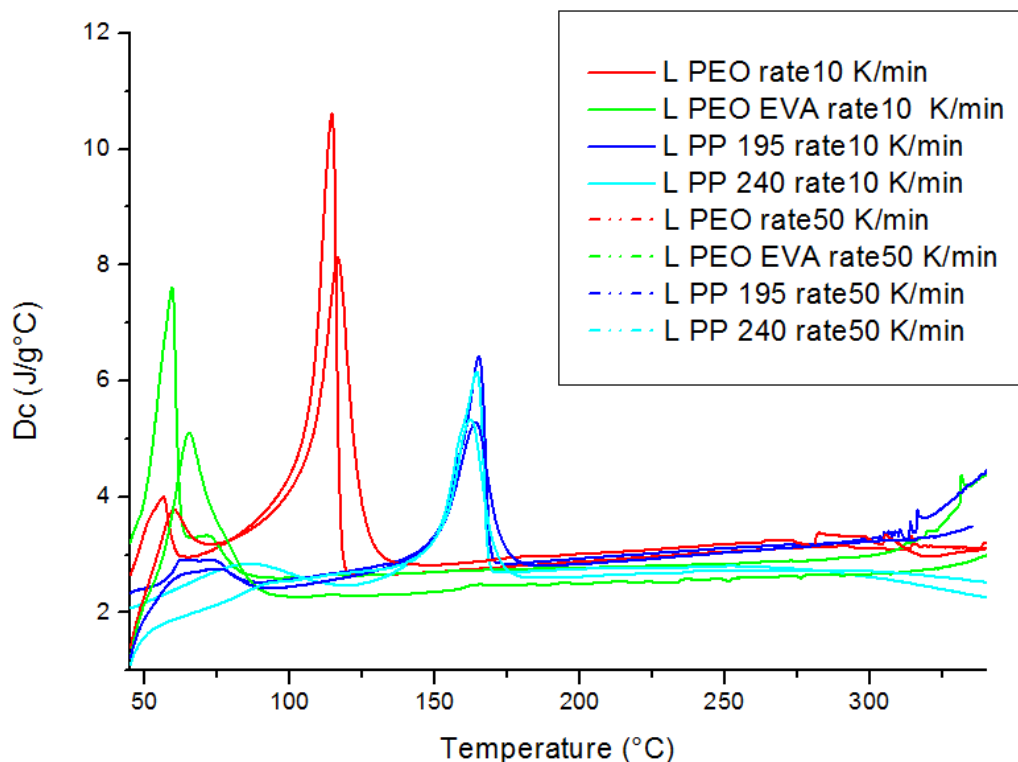


Εικόνα 84: Χαρακτηριστικό φάσμα IR επεξεργασμένης λιγνίνης με 1M HCl

Η ήπια όξινη επεξεργασία της λιγνίνης με HCl δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το μόριό της. Αυτό που παρατηρείται είναι η δημιουργία κορυφής στους 1715 cm^{-1} στο επεξεργασμένο δείγμα που οφείλεται στην απορρόφηση του δεσμού του καρβονυλίου (κετονικές, αλδεϋδικές ή καρβοξυλικές ομάδες) που δεν σχετίζονται με τους αρωματικούς δακτυλίους. Η περιοχή $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται σε εκτάσεις δεσμών υδατανθράκων (ακαθαρσίες στο μόριο της λιγνίνης) δεν έχει επηρεαστεί από την όξινη επεξεργασία της λιγνίνης.

7.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) πραγματοποιήθηκε σε διάταξη Q20 (TA) DSC, σε θερμοκρασιακό εύρος 30 έως 400°C με δύο διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 10 και 50 K/min. Για κάθε μέτρηση 6 με 8 mg υλικού τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα αλουμινίου και μετρήθηκαν στη συσκευή DSC.



Εικόνα 85: Θερμογράφημα DSC των ινών λιγνίνης

Οι μετρήσεις DSC των ινών με βάση την λιγνίνη παρουσιάζουν διαφορετικές ενδόθερμες κορυφές. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Οι L/PP ίνες παρουσιάζουν μία ενδόθερμη κορυφή στη περιοχή 162-165°C. Οι κορυφές αυτές δεν μπορούν να αποδοθούν σε ένα ορισμένο φαινόμενο, όπως την τήξη κρυσταλλικής λιγνίνης, καθώς το σημείο τήξεως του PP είναι στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή. Οι L/PEO ίνες παρουσιάζουν μία μονή ενδόθερμη κορυφή στους 115°C, ένδειξη για την ανάμειξη της λιγνίνης και του PEO σε μία ενιαία φάση. Αυτό υποστηρίζεται περαιτέρω με την απουσία οποιωνδήποτε άλλων κορυφών, σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποδεικνύοντας την απουσία διαφορετικής φάσης. Οι L/PEO/EVA ίνες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζοντας μία μόνο ενδόθερμη κορυφή, αλλά η κορυφή αυτή φαίνεται να προέρχεται από συνέλιξη δύο κορυφών, ιδιαίτερος για τη μέτρηση με ρυθμό 10K/min. Αυτό σημαίνει ότι το EVA είναι συμβατό με το μίγμα L/PEO, αλλά το αποτέλεσμα είναι πιθανώς μίγμα από δύο ή και περισσότερες φάσεις. Επιπλέον όλες οι μετρήσεις παρουσιάζουν την απουσία φαινομένων ανταλλαγής θερμότητας στην περιοχή 200-300°C. Αν και οι TGA μετρήσεις έδειξαν ότι η απώλεια βάρους της λιγνίνης ξεκινά κάτω από τους 250°C, φαίνεται ότι η ανάμειξη της λιγνίνης σε υψηλές θερμοκρασίες οδήγησε σε

απελευθέρωση των πτητικών ουσιών. Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι η κύρια βαθμίδα της οξειδωτικής σταθεροποίησης για τις ίνες λιγνίνης θα πρέπει να εκτελείται σε θερμοκρασία πάνω από 300°C, για σύντομο χρονικό διάστημα. Περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη συμπεριφορά απώλειας βάρους και την επίδραση της χημικής τροποποίησης (ως τρόπου σταθεροποίησης του υλικού) πριν από τη θερμική επεξεργασία κρίνονται αναγκαίες, προτού καταλήξουμε σε οριστικά συμπεράσματα.

Πίνακας 15: Συγκεντρωτικές μετρήσεις DSC των ινών λιγνίνης

Υλικό	Ρυθμός Θέρμανσης (°C/min)	DSC Κορυφές Θερμοκρασία (°C) / Εμβαβόν (J/g)
L/PP 50/50 (240C)	10	164.5 / 44.6
	50	162.3 / 37.6
L/PP 20/80 (195C)	10	165.2 / 38.5
	50	164.1 / 39.5
L/PEO	10	114.5 / 56.2
	50	116.6 / 60.0
L/PEO/EVA	10	59.3 / 47.9
	50	65.3 / 51.9

Εν κατακλείδι, η λιγνίνη που μελετήθηκε είναι ένα καλό πρόδρομο υλικό ινών άνθρακα αποδίδοντας υψηλή ποσότητα ανθρακούχου υπολείμματος κατόπιν πυρόλυσης, περίπου 40% w/w στους 1000°C χωρίς προηγουμένως να έχει τροποποιηθεί ή σταθεροποιηθεί, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να ινοποιηθεί με τη μέθοδο ινοποίησης από τήγμα. Ωστόσο, το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (περίπου 165°C για λιγνίνη και χαμηλότερα για μίγματα λιγνίνης) δηλώνει ότι οι ίνες λιγνίνης θα πρέπει να τροποποιηθούν έτσι ώστε να μην συντήκονται, ή τουλάχιστον να αυξηθεί σημαντικά το σημείο τήξης τους, καθώς είναι μάταιο να ερευνηθεί η άμεση οξειδωτική θερμική επεξεργασία άνω των 200°C, ως διαδικασία σταθεροποίησης. Αναμένεται ότι η αφυδάτωση της λιγνίνης μέσω χημικής επεξεργασίας θα προκαλέσει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Επομένως, αυτή είναι μία πιθανή τροποποίηση που θα πρέπει να διερευνηθεί.

7.6 Δοκιμές εφελκυσμού ινών λιγνίνης

Η διαδικασία που ακολουθούμε για τις δοκιμές εφελκυσμού των ινών λιγνίνης (πρότυπο D 2101-79) είναι ίδια με την διαδικασία δοκιμών εφελκυσμού των ινών P(AN-IA-AC) και περιγράφεται λεπτομερώς στο αντίστοιχο κεφάλαιο. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε μηχανή εφελκυσμού τύπου «Zwicki 1120», εξοπλισμένη με δυναμόμετρο 10N, σε θερμοκρασία δωματίου. Η διάμετρος των ινών είχε μετρηθεί με μικροσκοπική ανάλυση και μεγέθυνση μεταξύ 100 και 600. Στις ίνες ασκείται προφόρτιση 0.05 N με ταχύτητα προφόρτισης 0.1mm/min για να εξασφαλισθεί ότι οι ίνες είναι τεντωμένες. Το εμβαδόν διατομής των νημάτων υπολογίζεται από το άθροισμα του εμβαδού διατομής των μονοϊνιδίων του κάθε δείγματος. Το ενεργό μήκος των δειγμάτων είναι 47mm και η ταχύτητα φόρτισης 0.5mm/min και 200mm/min.

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα χαρακτηριστικά των ινών που μετρήθηκαν καθώς ακολουθούν και οι γραφικές παραστάσεις Φορτίου - Επιμήκυνσης και Τάσης - Παραμόρφωσης από τις οποίες προέκυψαν.

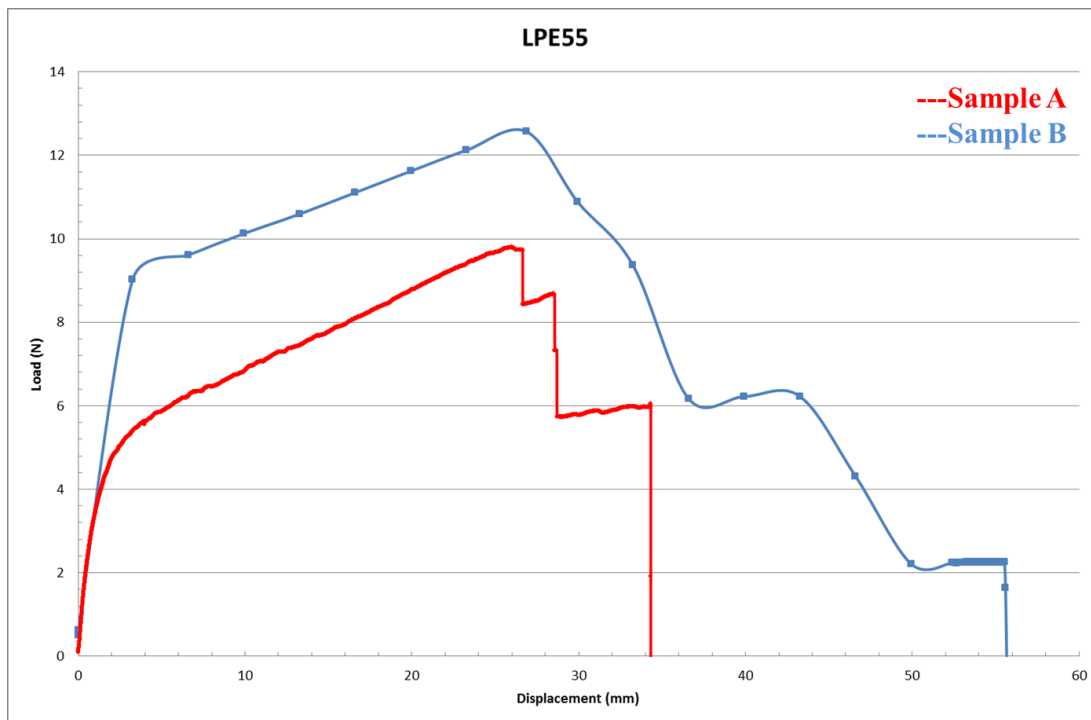
Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά ινών λιγνίνης

Τύπος ίνας	Δοκίμιο	Αντοχή σε εφελκυσμό [MPa]	Συντελεστής ελαστικότητας [GPa]	Επιμήκυνση θραύσης [%]	Διάμετρος [μm]
LPE55	A	17.4	0.36	73.03	320
	B	22.3	0.18	118.42	320
LPEE	A	9.3	0.07	630.48	205
	B	6.7	0.06	155.87	205

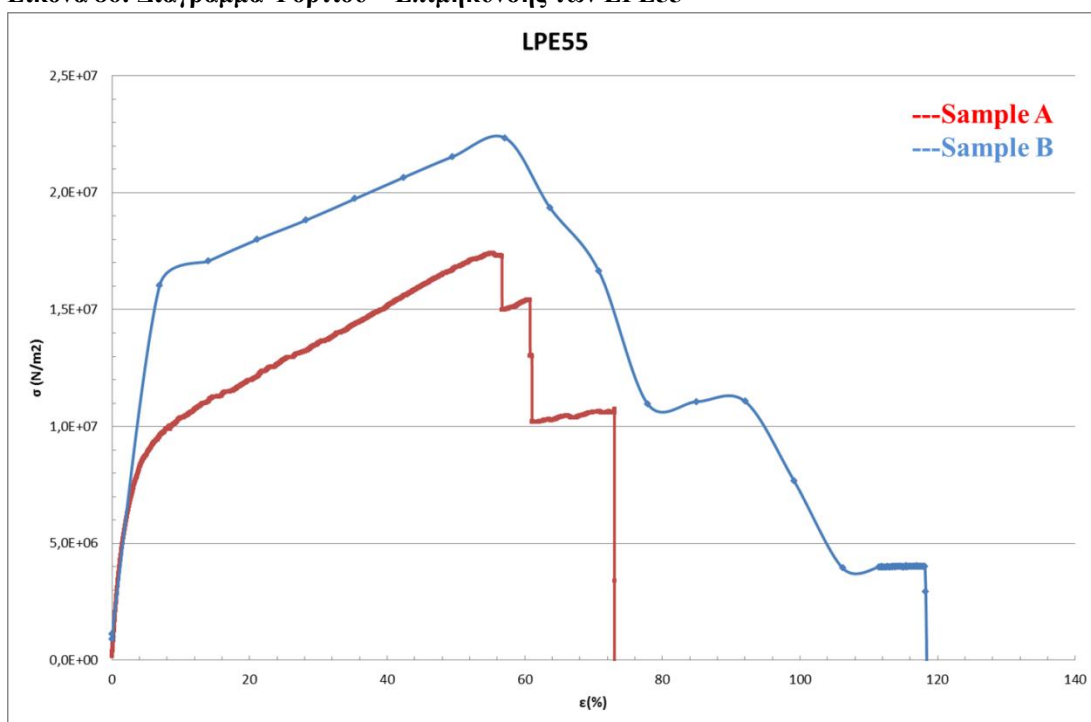
LPE55: Λιγνίνη τροποποιημένη με HCl/PEO - 50/50, $T_{\text{εκβολής}}=160^{\circ}\text{C}$
LPEE: Λιγνίνη τροποποιημένη με HCl/PEO/EVA - 20/30/50, $T_{\text{εκβολής}}=150^{\circ}\text{C}$

Τα δείγματα που μετρήθηκαν χαρακτηρίζονται κατά τη διαδικασία παραγωγής τους από υψηλή ομοιογένεια, αυξημένο τανυσμό και χαμηλή ψαθυρότητα. Ο πρώτος τύπος ίνας (LPE55) παρουσιάζει αισθητά μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, καθώς και αυξημένο συντελεστή ελαστικότητας. Ο δεύτερος τύπος (LPEE) όμως παρουσιάζει εξαιρετικά αυξημένη επιμήκυνση, έως και $\approx 630\%$, γεγονός αναμενόμενο καθώς ο τύπος αυτός περιέχει πλαστικοποιητή EVA σε ποσοστό 50%.

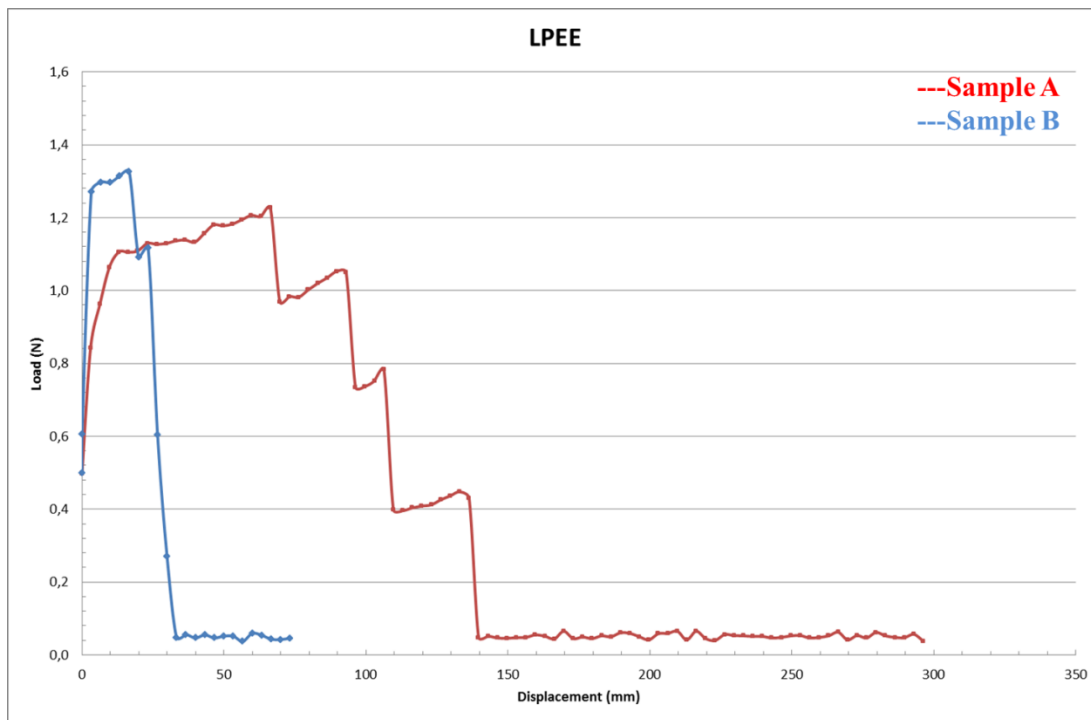
Οι μετρήσεις αυτές αποτελούν μια πρώτη ένδειξη για τις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Σε αυτό το στάδιο παραγωγής, η διάμετρος των ινών κυμαίνεται στα 250 με 300μm. Μία αποδεκτή τιμή διαμέτρου πρόδρομης ίνας άνθρακα είναι της τάξης των 30μm, η οποία βάση βιβλιογραφίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω βελτιστοποίησης των διεργασιών και εφαρμογής κατάλληλων μεθόδων τροποποίησης της λιγνίνης



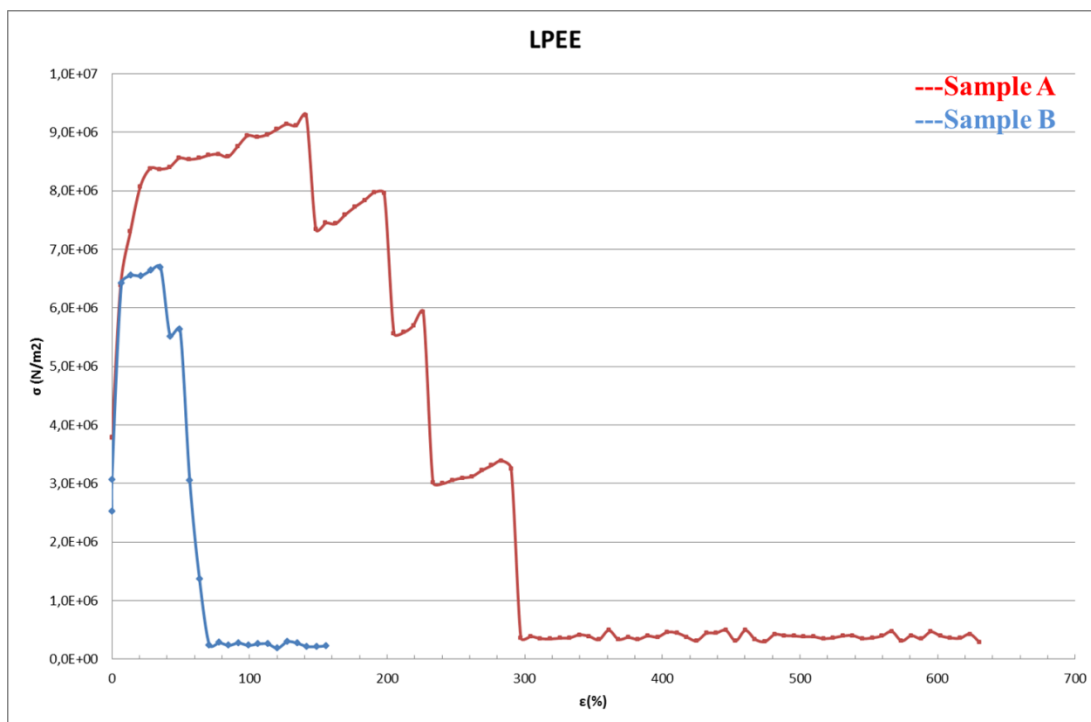
Εικόνα 86: Διάγραμμα Φορτίου – Επιμήκυνσης των LPE55



Εικόνα 87: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης των LPE55



Εικόνα 88: Διάγραμμα Φορτίου – Επιμήκυνσης των LPEE





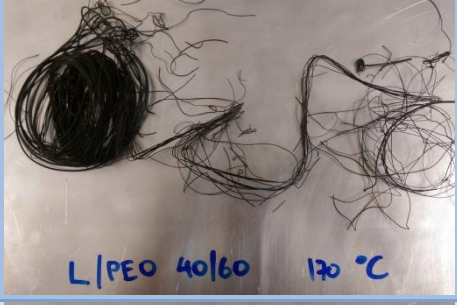
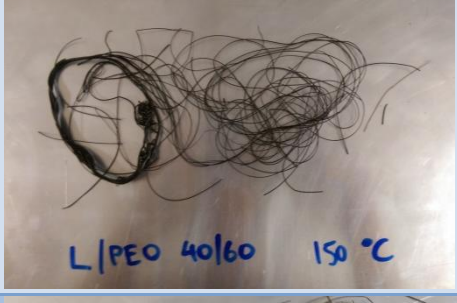
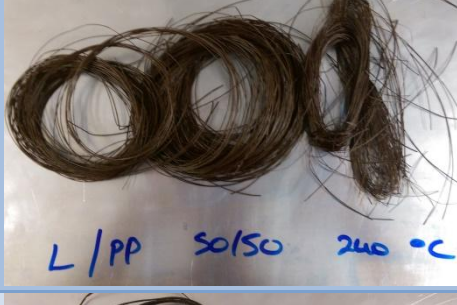

Εικόνα 89: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης των LPEE


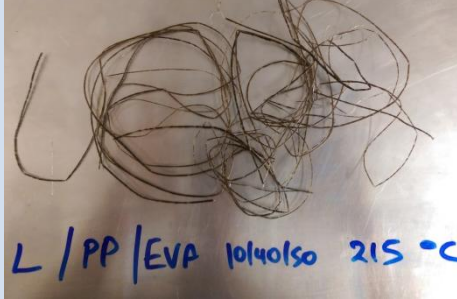
7.7 Αποτελέσματα-μελλοντικές προτάσεις

Στον πίνακα 17 συνοψίζονται τα παραγόμενα υλικά από την ινοποίηση τήγματος. Οι δοκιμές περιέλαβαν μεγάλο αριθμό διαφορετικών ποσοστών μιγμάτων καθώς και διαφορετικών θερμοκρασιών. Να σημειωθεί ότι οι αναφερόμενες θερμοκρασίες είναι της τελικής μήτρας εκβολής καθώς στον εκβολέα οι θερμοκρασίες μεταβάλλονται βαθμιαία για την ομαλή θέρμανση του υπό εκβολή υλικού.

Πίνακας 17: Συνοπτική παρουσίαση παραγόμενων ινών

	ΥΛΙΚΟ	ΑΝΑΛΟΓΙΑ (κ.β.)	T (°C)	ΣΧΟΛΙΑ	ΕΙΚΟΝΑ
1	Lp/PP	50/50	210	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↓ Ψαθυρότητα ↑	
2	Lp/PP	25/75	210	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↓ Ψαθυρότητα ↑	
3	L/PEO	50/50	240	Συμπαγές υλικό Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↑	
4	L/PEO	50/50	160	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↓	

5	L/PEO	40/60	220	Συσσωμάτωμα των Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↑	
6	L/PEO	40/60	190	Συσσωμάτωμα των Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↑	
7	L/PEO	40/60	170	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↑	
8	L/PEO	40/60	150	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↑	
9	L/PP	50/50	240	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↓ Ψαθυρότητα ↑	
10	L/PP	20/80	195	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↓ Ψαθυρότητα ↑	

11	L/PEO/EVA	20/30/50	150	Ίνα Τανυσμός ↑ Ομοιογένεια ↑ Ψαθυρότητα ↓	
12	L/PP/EVA	10/40/50	215	Ίνα Τανυσμός ↓ Ομοιογένεια ↓ Ψαθυρότητα ↓	
<p>Lp: μη τροποποιημένη λιγνίνη Indulin AT L: τροποποιημένη (με HCL) λιγνίνη Indulin AT PP: πολυπροπυλένιο PEO: οξείδιο του πολυαιθυλενίου EVA: συμπολυμερές αιθυλενίου και οξικού βινυλίου</p>					

Οι δοκιμές L/PP σε όλες τις αναλογίες και τις θερμοκρασίες που δοκιμάστηκαν παρουσίασε την ίδια συμπεριφορά. Η εκβολή από τη φιλτέρα και η μετατροπή σε μεγάλης διαμέτρου ίνα επιτεύχθηκε σε όλες τις περιπτώσεις, αλλά καμία δοκιμή δεν πέρασε στο στάδιο του τανυσμού. Επίσης, χαρακτηριστικό όλων των ινών L/PP ήταν η υψηλή ανομοιογένεια. Παρατηρήθηκε ότι το εσωτερικό της ίνας ήταν λευκό (PP) και εξωτερικά καφέ, όπου επικάθονταν η λιγνίνη. Το μίγμα λιγνίνης PP παρουσιάζει μικρή συμβατότητα και για την βελτίωση του αποτελέσματος προτείνεται είτε κατάλληλη χημική τροποποίηση της λιγνίνης (αλκυλίωση), [77] είτε χρήση κάποιου συμβατοποιητή (compatibilizer).

Οι δοκιμές L/PEO παρουσιάζουν διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με το ποσοστό αναλογίας αλλά και τη θερμοκρασία εκβολής. Βασικό και κοινό χαρακτηριστικό όλων των δοκιμών είναι η ομοιογένεια και η υψηλή ψαθυρότητα των υλικών που προκύπτουν. Για L/PEO (40/60) με θερμοκρασίες 220°C και 190°C προκύπτουν συσσωματώματα ινών υψηλής ψαθυρότητας, χωρίς αντοχή σε τανυσμό, ενώ για 150°C και 170°C προκύπτουν μεν ίνες σαφώς διαχωρισμένες, αλλά με υψηλή ψαθυρότητα και χωρίς αντοχή σε τανυσμό. Για την L/PEO (50/60) με θερμοκρασία 240°C παρουσιάζετε ένα συμπαγές αμορφοποίητο συσσωμάτωμα ενώ στους 160°C παράγεται ομοιογενής ίνα, χαμηλής ψαθυρότητας η οποία αποκόπτεται στην προσπάθεια τανυσμού της. Με την προσθήκη EVA στο μίγμα (L/PEO/EVA, 20/30/50) παράγεται ομοιογενής, χαμηλής ψαθυρότητας ίνα, η οποία παρουσιάζει χαμηλή αντοχή σε τανυσμό. Στην περίπτωση των δοκιμών λιγνίνης με PEO θα μπορούσε να μελετηθεί διαφορετική μέθοδος τροποποίησης, όπως η εστεροποίηση (Chen et al. 2014), με σκοπό τη μείωση της πολικότητας της λιγνίνης και τη βελτίωση της αναμειξιμότητάς της με το πολυμερές, καθώς και την συνολική βελτίωση της χημικής και θερμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων.

Σημαντικό ρόλο στα παραπάνω διαδραματίζουν και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της διάταξης ινοποίησης από τήγμα, όπως η ταχύτητα των ράουλων τανυσμού και κατά επέκταση η ταχύτητα συλλογής, καθώς και η δυνατότητα ψύξης της παραγόμενης ίνας. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, το εύρος 50 – 800 m/min είναι πολύ υψηλό για το είδος και της αντοχές των συγκεκριμένων υλικών. Μείωση της ταχύτητας θα μπορούσε να επιτρέψει μικρό τανυσμό των παραγόμενων ινών με αποτέλεσμα τη μείωση της διατομής τους και την αύξηση του προσανατολισμού τους. Επίσης από την φιλιέρα έως το πρώτο ράουλο τανυσμού η διαδρομή που διανύει η ίνα δεν είναι αρκετή ώστε να στερεοποιηθεί αρκετά και να φέρει τανυσμό. Η προσθήκη ενός βοηθητικού συστήματος ψύξης θα μπορούσε να δώσει την δυνατότητα στην ίνα να στερεοποιηθεί καλύτερα και να αποκτήσει αντοχή στον τανυσμό. Στο σύστημα αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν και το φαινόμενο «δέρματος καρχαρία» (shark effect) που παρουσιάζουν οι ίνες όταν ψύχονται βίαια και απότομα.

Βιβλιογραφία

1. Frank E. et al. ,2012. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. Macromolecular Materials and Engineering.
2. Meiyu Wu, et al. ,2012. Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. Polymer Degradation and Stability. 97: 1511-1519.
3. Yang H. et al. ,2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. FUEL. 86: 1781-1788.
4. J. Jang et al., 1997. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR
5. Damodaran, S., P. Desai, and A.S. Abhiraman, Chemical and Physical Aspects of the Formation of Carbon Fibres from PAN-based Precursors. Journal of the Textile Institute, 1990. 81(4): p. 384 - 420.
6. Riggs, D.M., R.J. Shuford, and R.W. Lewis, Handbook of composites. 1987, New York: Van Nostrand Reinhold
7. Donnet, J.B., et al., Carbon fiber. 3rd ed. 1998.Rahaman, M., A. Ismail, and A. Mustafa, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. Polymer Degradation and Stability, 2007. 92(8): p. 1421-1432.
8. Liu, Y., H.G. Chae, and S. Kumar, Stabilization of Gel-Spun Polyacrylonitrile/Carbon Nanotubes Composite Fibers. Part II: Stabilization Kinetics and Effects of Various Chemical Reactions., in School of Polymer, Textile and Fiber Engineering. 2010, Georgia Institute of Technology: Atlanta. p.23.
9. Fitzer, E., Pan-Based Carbon-Fibers Present State and Trend of the Technology from the Viewpoint of Possibilities and Limits to Influence and to Control the Fiber Properties by the Process Parameters. Carbon, 1989. 27(5): p. 621-645.
10. Wiles, K.B., Determination Of Reactivity Ratios For Acrylonitrile/Methyl Acrylate Radical Copolymerization Via Nonlinear Methodologies Using Real Time Ftir. 2002, Virginia Polytechnic Institute and State University.
11. Bansal, R.C., J.B. Donnet, and F. Stoeckli, Active Carbon. 1988, New York: Marcel Dekker Inc.
12. Houtz, R.C., "Orlon" Acrylic Fiber: Chemistry and Properties. Textile Research Journal, 1950. 20: p. 16.
13. Friedlander, H.N., et al., On the Chromophore of Polyacrylonitrile. VI. Mechanism of Color Formation in Polyacrylonitrile. Macromolecules, 1968. 1(1):p. 79-86.
14. Burlant, W.J. and J.L. Parsons, Pyrolysis of polyacrylonitrile. Journal of Polymer Science, 1956. 22(101): p. 249-256.
15. Grassie, N. and R. McGuchan, Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers--I. Thermal analysis of polyacrylonitrile. European Polymer Journal, 1970. 6(9): p. 1277-1291.
16. Peebles Jr, L.H., et al., On the exotherm of polyacrylonitrile: Pyrolysis of the homopolymer under inert conditions. Carbon, 1990. 28(5): p. 707-715.
17. Fitzer, E. and D.J. Müller, The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of pan as carbon fiber precursor. Carbon, 1975. 13(1): p. 63-69.

18. Fitzer, E., W. Frohs, and M. Heine, Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. *Carbon*, 1985. 24(4): p. 8.
19. Tsai, J.S., Tension Effects on the Properties of Oxidized Polyacrylonitrile and Carbon-Fibers during Continuous Oxidation. *Polymer Engineering and Science*, 1995. 35(16): p. 1313-1316.
20. Dong Zhang, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, 2014, Woodhead publishing limited.
21. Σμιτζής, Ι.; *Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών*, Αθήνα, 2002.
22. Σ. Σούλης, “Οξειδωτική Σταθεροποίηση Ακρυλικών Ινών για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα”, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005.
23. Chung, D.D.L.; *Carbon fiber composites*, Butterworth- Heinmann, Boston, 1994, pp. 3-78.
24. Venner J. G.; *Carbon and Graphite fibers*, in Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley, New York, 2004.
25. Manocha, L.M.; *Carbon fibers*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp.906-916.
26. Peebles, I.H.; *Carbon fibers. Formation, structure and properties*, CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 3-94.
27. Fitzer, E.; *Carbon fibres and their composites*, Springer Verlag, Berlin, 1985, pp.4-45, 62-77.
28. Bahl, O.P.; Shen, Z.; Gerard Lavin, J.; Ross, R.A.; *Manufacture of carbon fibers*, in *Carbon fibers* (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1-84.
29. Ashwini K. Agrawal & Rahul Bhalla, *Advances in the Production of Poly(Lactic Acid) Fibers. A Review*, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* Volume 43, Issue 4, 2003.
30. Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Application*. Orlando: Academic Press.
31. C. Woodings. *Regenerated cellulose fibers*. Woodhead Publishing Limited, 2001.
32. The chemistry of wood and kraft pulping. URL : <http://www.ipst.gatech.edu/technicalreviews/Chemistry>.
33. Lindner, A, Wegener, G, Characterization of lignins from organosolv pulping according to the organocell process. 1. Elemental analysis, nonlignin portions and functional-groups. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, (1988). 8(3): p. 323-340.
34. Sarkanen, KV, Acid-catalysed delignification of lignocellulosics in organic solvents, in *Progress in Biomass Conversion*, K V Sarkanen and D A Tillman, Editors. (1980), Academic Press. p. 127-144.
35. Jump up Diebold, VB, Cowan, WF, Walsh, JK, Solvent pulping process, (1978), C P Associates Ltd: US patent 4.100.016.
36. M. Norgren and H. Edlund, “Lignin: Recent advances and emerging applications,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2014.
37. Heitner, C., Dimmel, D. R., & Schimidt, J. a. (2010). ‘Lignin and Lignans: Advances in Chemistry.

38. Goring DAI, Thermal softening of lignin, hemicelluloses and cellulose, *Pulp Paper Mag Can* 1963; 62:517-27.
39. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies Allison Tolbert, Hannah Akinosho.
40. Σιμιτζής Ι., *Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*, Αθήνα, 1998.
41. Allison Tolbert, Hannah Akinosho, Ratayakorn Khunsupat, Amit K. Naskar and Arthur J. Ragauskas, Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Volume 8, Issue 6, pages 836–856, 2014.
42. Lignimatch, Future use of lignin in Value added products
43. Richard J.A. Gosselink, Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry, R.J.A. Gosselink et al. (2011) *Biores. Technol.*
44. Frost & Sullivan 2012, Nicolas Smolarski, High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential.
45. ICIS Economic Handbook, 2011.
46. CIMV, 2012.
47. D. A. Baker & Rials, 2013.
48. Norberg, 2012.
49. Verordnung (EG) Nr. 443/2009 des Europäischen Parlamentes und Rates vom 23. April 2009 zur Festsetzung von Emissionsnormen für Personenkraftwagen im Rahmen des Gesamtkonzepts der Gemeinschaft zur Verringerung der CO₂-Emissionen von Personenkraftwagen und leichten Nutzfahrzeugen.
50. Federal Register USA – Department of Transportation – pages 62623–63200, vol. 77, no. 199/Monday, October 15, 2012/rules and regulations 2012 and later model year light-duty vehicle greenhouse gas emissions and corporate average fuel economy standards.
51. Japan Automobile Manufacturers Association. 2011 Report on Environmental Protection Efforts; 2011, November.
52. Mainka H, Täger O, Stoll O, Körner E, Herrmann AS. Alternative precursors for sustainable and cost-effective carbon fibers usable within the automotive industry. In: Society of plastics engineers (automobile division) – automotive composites conference & exhibition. 2013.
53. Suzuki T, Takahashi J. LCA for light weight vehicles by using CFRP for mass-produced vehicles. In: Proceedings of the 15th international conference on composite materials (JCCM15). 2005.
54. Mayyasa A, Qattawia A, Omara M, Shana D. Design for sustainability in automotive industry: a comprehensive review. *Renew Sust Energy Rev* 2012;16 (May (4)):1845–623.
55. Witik R, Payet J, Michaud V, Ludwig C, Manson J-A. Assessing the lifecycle costs and environmental performance of lightweight materials in automobile applications. *Composites A* 2011;42:1694–709.
56. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber Mainka H, et al. Lignin – an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. *J Mater Res Technol*. 2015

57. F. S. Baker, 2009.
58. D. Warren, 2011.
59. Das, 2011.
60. Cliff Eberle, 2012 ORNL.
61. Imhoff, 2013.
62. U.S. Price of Natural Gas Sold to Commercial Consumers, 2014.
63. Dash, Gaur, & Balomajumder, 2009.
64. Mark Downing, 2013 ORNL
65. Lin et al., 2013.
66. Soraia Pimenta, , Silvestre T. Pinho, Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook, *Waste Management*, Volume 31, Issue 2, Pages 378–392, 2011.
67. Yan Xue, Jie Liu, Jieying Liang, Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 219-229.
68. Barbar Stuart, *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*, 2006, John Wiley and Sons, ISBN: 978-0-470-85428-0.
69. George Odian, *Principles of Polymerization*, 4th Edition, 2004, John Wiley and Sons, ISBN: 978-0-471-27400-1.
70. Braunecker, W. A. and Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*. 2007 (32) p: 93-146.
71. Χατζηχρηστίδης, Ν.; Ιατρού, Ε.; Πίσπας, Σ. ; Πιτσικάλης, Μ; Σιούλα, Σ. «Εισαγωγή στην επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών» Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
72. Α. Παππά, «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2004.
73. Μ. Μπάρκουλα, Α. Παιπετης, Σύνθετα υλικά: Χαρακτηρισμός και ιδιότητες, 2011, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
74. Kubo and Kadla et al. 2005.
75. Mainka, H. et al. “Characterization of the major reactions during conversion of lignin to carbon fiber” *Journal of Materials Research and Technology*” DOI: 10.1016/j.jmrt.2015.04.005.
76. V. Fierro ,V. Torn´e-Fern´andez, A. Celzard c, D. Montane, Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 126–133.
77. Mingqiang Zhong, Honghu Dai, Hongfei Yao, Daoxing Dai, Yunguo Zhou, Jintao Yang, and Feng Chen, Strong, flexible high-lignin polypropylene blends, 2015, Society of Plastics Engineers, DOI: 10.2417/spepro.003642.
78. Chen et al. 2014.

Βιογραφικό σημείωμα

PERSONAL INFORMATION

STAVROS ANAGNOU

 17 Mironos Street, 17456 Athens (Greece)

 sanagnou@chemeng.ntua.gr

 Skype stavrosanagnou

Sex Male | Date of birth 7 Jul 1984 | Nationality Greek

WORK EXPERIENCE

Sep 2006–Jan 2007

Internship in Digital Services Department

HELLENIC ORGANIZATION OF TELECOMMUNICATIONS S.A. (OTE), Athens (Greece)

- Joined the Digital Services Department as a part of a 3-month internship.
- Worked as a programmer in the Digital Services mainframe unit.
- Conducted everyday maintenance of the system and implemented service updates as indicated by senior management.

Apr 2004–Jun 2006

Client Sales Representative

TELENORM COMMUNICATIONS SYSTEMS S.A, Athens (Greece)

- Worked as a client sales representative.
- Participated in the after sales support team for a specific range of products.
- Performed on site demonstration of the product series for each customer specific needs.

Sep 2002–Apr 2004

Support Technician

HELLENIC ORGANIZATION OF TELECOMMUNICATIONS S.A. (OTE), Athens (Greece)

- Positioned in the Technical Department as a support technician.
- Provided technical support service.
- Processed and transferred product enhancement requests.
- Product pre-sales and demonstration.

Sep 2002–Present

Private Tutor

- Taught high school students physics and mathematics.
- Managed to raise the grades of each student at least by 30% by adapting a different teaching approach to the abilities of each student.

EDUCATION AND TRAINING

2013–Present

MSc in Material Science & Engineering

National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Athens (Greece)

Core modules: Solid State Chemistry, Science of Glasses and Nanocomposite Materials, Technological Materials (Metals, Polymers and Ceramics), Technology of Advanced Polymers and Composite Materials, Material Processing, Dynamic Mechanical Properties and Rheology of Materials, Thermoanalytical Methods and Thermal Properties of materials, Spectroscopic and Scattering Methods, Material Processing with High Energy Beams, Mechanics of Composite Materials, Market Research.

2002–2013

Diploma in Applied Mathematics and Physical Sciences

National Technical University of Athens, School of Applied Mathematical and Physical Sciences,

Athens (Greece)

Thesis Title: "Experimental study on mechanical behavior of biodegradable polymers reinforced with nanospheres"

Supervisor: E. Kontou

Core modules: Electromagnetism, Quantum Mechanics, Nuclear Physics, Statistical Physics, Physics of Microelectronic Devices, Composite Materials, Polymers and Nanocomposite Materials, Software for Mathematics and Physics, Computer Programming with Applications in Engineering Science, Design and Analysis of Control Systems, Application of Lasers in Biomedicine and Environment, Modern Physics Laboratory, Pedagogical Principles.

2002 Graduation, 2nd High School of Alimos

PERSONAL SKILLS

Mother tongue(s) Greek

Other language(s)

	UNDERSTANDING		SPEAKING		WRITING
	Listening	Reading	Spoken interaction	Spoken production	
English	B2	B2	B2	B2	B2
First Cambridge Certificate					
Italian	A2	A2	A2	A2	A2

Levels: A1 and A2: Basic user - B1 and B2: Independent user - C1 and C2: Proficient user
Common European Framework of Reference for Languages

Digital competence MATLAB, Mathematica, Origin
JAVA, FORTRAN, C++
Mac OS X, Microsoft office

Driving licence A, BE

ADDITIONAL INFORMATION

Conferences

1. NanoWorld, submitted (2015)

Strategies towards novel carbon fiber precursors: the research results on the synthesis of PAN copolymers via AGET ATRP and on lignin as a precursor

S. Soulis, **S. Anagnou**, E. Milioni, C. Mpalias, I. Kartsonakis, M. Koklioti, I. Kanellopoulou, V. Markakis, D. Soulioti, E. P. Koumoulos, E. Kontou, C. A. Charitidis

2. Annual World Conference on Carbon - CARBON 2015 Dresden, July 12-17, 2015

[oral] New precursors for the development of carbon fibers: the case of lignin

S. Anagnou, E. Milioni, C. Mpalias, I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis

3. ICEAF IV. 4th International Conference of Engineering Against Failure. 24-26 June, 2015 - Skiathos island.

Lignin as new precursors for the development of carbon fibers: co-blends and extrusion

S. Anagnou, E. Milioni, I.A. Kartsonakis, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis

4. EuroNanoForum Conference, Riga, Latvia 10-12 June 2015

Functionalised Innovative Carbon Fibres and Nanofibers: Novel Precursors with Cost Efficiency and Tailored Properties

Elias P. Koumoulos, M. Koklioti, **S. Anagnou**, E. Milioni, K. Mpalias, I. A. Kartsonakis, Costas A. Charitidis

5. SUN-SNO-GUIDENANO Sustainable Nanotechnology Conference 2015 9-11 March 2015 in Venice, Italy

Lignin as a new sustainable precursor for carbon fiber

Stavros Anagnou, Eleni Milioni, Costas Mpalias, Ioannis Kartsonakis, Elias Koumoulos, Vasilis Markakis, Costas Charitidis

6. 10th Panhellenic Conference on Chemical Engineering (2015),

Carbon fiber production: a step-by-step design and market analysis,

C. Balias, V. Markakis, **S. Anagnou**, E.P. Koumoulos, C.A. Charitidis

Achievements and Interests

- Military Obligations completed as a Master Sergeant in Hellenic Air Force / Presidential Guard instructor.
- Snowboard (Part time instructor in Helmos ski center, participated in billabong air & style contest).
- Football (coaching the youth team of a semi professional club in Argiroupoli).
- Photography (member of the photography society of NTUA)

Awards

- Awarded an honorary distinction from my overall contribution to the Presidential Guard Unit during my military service.

